

Nanostrukturierte Thermoelektrika auf Basis von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Dr. rer. nat.

am Institut für Anorganische und Analytische Chemie

der Justus-Liebig-Universität, Gießen



vorgelegt von

Bernadette Landschreiber

2013

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum vom 01.10.2009 bis zum 02.12.2013 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sabine Schlecht am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Gießen entstanden.

Erstgutachter: Prof. Dr. Sabine Schlecht

Zweitgutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 02.12.13

(Bernadette Landschreiber)

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND MOTIVATION.....	1
2. EINFÜHRUNG IN DAS ARBEITSGEBIET	3
2.1. Grundlagen der Thermoelektrik	3
2.1.1. Die elektrische Leitfähigkeit.....	8
2.1.2. Der Seebeck-Koeffizient	9
2.1.3. Die Wärmeleitfähigkeit	10
2.2. Konzepte zur Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl	12
2.3. Nanostrukturierte Materialien	14
2.3.1. Methoden zur Nanostrukturierung	14
2.3.2. Nanostrukturierte thermoelektrische Materialien	15
2.4. Bismut-Antimon-Legierungen.....	18
2.4.1. Physikalische und chemische Eigenschaften des Systems $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	18
2.4.2. Synthesemethoden zur Herstellung von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen	20
2.4.3. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen.....	22
3. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$-Nanopartikel hergestellt durch Coreduktion der Metallchloride	24
3.1. Einfluss der Konzentration	24
3.1.1. Strukturelle Eigenschaften	24
3.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften	30
3.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit	30
3.1.2.2. Seebeck-Koeffizient.....	31
3.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit	32
3.1.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT	33
3.2. Einfluss der Zusammensetzung.....	34
3.2.1. Strukturelle Eigenschaften	34
3.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften	38
3.2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit	38
3.2.2.2. Seebeck-Koeffizient.....	40
3.2.2.3. Wärmeleitfähigkeit	42
3.2.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT	43

4. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$-NANOPARTIKEL HERGESTELLT DURCH MECHANISCHES LEGIEREN IN EINER KUGELMÜHLE.....	44
4.1. Einfluss der Zusammensetzung.....	45
4.1.1. Strukturelle Eigenschaften.....	45
4.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften	49
4.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit.....	49
4.1.2.2. Seebeck-Koeffizient	52
4.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit.....	54
4.1.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT	57
4.2. Versuche zur weiteren Steigerung des ZT-Wertes kugelmahlener Proben	60
4.2.1. Steigerung der Mahldauer	60
4.2.2. Wechsel des Mahlwerkzeugs	63
5. DER EINFLUSS DER PRESSBEDINGUNGEN AUF DIE EIGENSCHAFTEN VON $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$-NANOPARTIKELN.....	67
5.1. Kompaktierung coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel.....	68
5.1.1. Strukturelle Eigenschaften.....	68
5.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften	69
5.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit.....	69
5.1.2.2. Seebeck-Koeffizient	70
5.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit.....	71
5.1.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT	72
5.2. Kompaktierung kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel.....	73
5.2.1. Strukturelle Eigenschaften.....	73
5.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften	75
5.2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit.....	75
5.2.2.2. Seebeck-Koeffizient	77
5.2.2.3. Wärmeleitfähigkeit.....	79
5.2.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT	80
6. EINSCHLUSSVERBINDUNGEN	83
6.1. Auswahl der Ausgangsmaterialien	84
6.1.1. Strukturelle Eigenschaften.....	84
6.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften	87
6.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit.....	87
6.1.2.2. Seebeck-Koeffizient	89
6.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit.....	91

6.1.2.4.	Thermoelektrische Gütezahl ZT	93
6.2.	Versuche zur Schmelzprozedur	94
6.2.1.	Strukturelle Eigenschaften	95
6.2.2.	Thermoelektrische Eigenschaften	98
6.2.2.1.	Elektrische Leitfähigkeit	99
6.2.2.2.	Seebeck-Koeffizient.....	101
6.2.2.3.	Wärmeleitfähigkeit	102
6.2.2.4.	Thermoelektrische Gütezahl ZT	103
7.	VERGLEICH DER SYNTHESEVARIANTEN FÜR $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$- NANOLEGIERUNGEN	105
8.	ZUSAMMENFASSUNG	107
9.	SUMMARY.....	109
10.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	111
10.1.	Synthesen durch Reduktion bzw. Coreduktion	111
10.2.	Synthesen durch Kugelmahlen bzw. mechanisches Legieren	111
10.3.	Synthese der Einschlussverbindungen.....	112
10.4.	Herstellen der Presslinge	112
10.5.	Analytische Methoden zur Charakterisierung	113
10.5.1.	Röntgendiffraktometrie.....	113
10.5.2.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	113
10.5.3.	Wärmeleitfähigkeit	114
10.5.4.	Elektrische Leitfähigkeit	116
10.5.5.	Seebeck-Koeffizient.....	117
11.	LITERATURVERZEICHNIS	119
12.	ANHANG	127

1. Einleitung und Motivation

Thermoelektrische Materialien besitzen die Fähigkeit eine Temperaturdifferenz zwischen ihren beiden Enden in elektrische Energie umzuwandeln beziehungsweise mittels elektrischer Energie zu Kühlen oder zu Heizen. Diese Fähigkeiten machen sie sowohl für die Anwendung als Energiequelle als auch für Kühlsysteme interessant. Thermoelektrika können beispielsweise aus Abwärme großer Industrieanlagen Strom erzeugen und die Effektivität industrieller Prozesse damit deutlich erhöhen. Ebenso erzeugen alle Formen der Energiegewinnung, egal ob konventionell aus fossilen Brennstoffen, aus Kernreaktoren oder erneuerbaren Energien, mehr oder weniger viel Abwärme, die den Wirkungsgrad der jeweiligen Verfahren deutlich reduziert. Thermoelektrische Materialien können aus der Abwärme jedes beliebigen Prozesses neue Energie erzeugen, welche in den ursprünglichen Prozess rückgeführt werden kann und dadurch die Effizienz dieser Prozesse deutlich erhöht. Sie haben eine sehr hohe Lebensdauer, weshalb sie an Orten mit extremen Bedingungen, wie z.B. in der Raumfahrt, als Energiequelle genutzt werden.¹ Dazu werden thermoelektrische Generatoren an radioaktivem Material angebracht, dessen Zerfallswärme für eine Temperaturdifferenz gegenüber der Umgebung sorgt. Die lange Halbwertszeit radioaktiver Materialien in Kombination mit der hohen Lebensdauer thermoelektrischer Materialien macht diese Kombination so erfolgreich für Langzeitmissionen in große Entfernungen. So wurden bereits Generatoren in Weltraummissionen eingesetzt, die über 20 Jahre wartungsfrei liefen.² Zusätzlich werden Thermoelektrika als Kühlsysteme, sogenannte Peltier-Kühler, eingesetzt. So können beispielsweise Laser-Dioden gekühlt werden, ohne dass Kühlflüssigkeiten verwendet werden müssen.³

Die Entdeckung der thermoelektrischen Effekte liegt mittlerweile fast 200 Jahre zurück^{4,5} und doch wird der Thematik in der heutigen Zeit besondere Aufmerksamkeit zuteil. Mit Beginn der Nanotechnologie erweckte die Thermoelektrik vermehrtes Interesse in Natur- und Ingenieurwissenschaften, da nanostrukturierte Thermoelektrika ein enormes Potential besitzen.⁶ Bis in die 1990er Jahre konnten Verbesserungen der Effizienz bekannter thermoelektrischer Materialien von nur wenigen Prozent erreicht werden, was die Forschung daran mühselig und auch wenig erfolgversprechend machte. Durch die Nanostrukturierungen sind nun Vervielfachungen der bisherigen Werte möglich und es kam zu einem regelrechten Forschungsboom auf diesem Gebiet. Die Ursachen für die enormen Steigerungen sind die

unabhängig voneinander erfolgenden Verbesserungen der einzelnen Parameter, die zur thermoelektrischen Leistungsfähigkeit beitragen. Deren Zusammenspiel ist sehr komplex und erst durch die Nanostrukturierung wird die Optimierung eines Parameters möglich, ohne zwangsläufig eine Verschlechterung der anderen Größen zu verursachen.

Insbesondere jene Materialien, die zwischen Raumtemperatur und etwa 400 °C verwendet werden können, sind von Interesse für industrielle Anwendungen, da in diesem Temperaturbereich die Nutzung von Abwärme möglich wird. Die konventionellen Materialsysteme für diesen Temperaturbereich sind PbTe und Bi₂Te₃.⁷ Beide Materialien sind jedoch für eine flächendeckende Nutzung ungeeignet, da Tellur sowohl giftig und als auch selten ist. Es besteht daher ein großes Interesse daran alternative Materialien für diesen Temperaturbereich zu finden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Bismut-Antimon-Legierungen verschiedener Zusammensetzung in Form von Nanopartikeln herzustellen, diese zu Presslingen zu verarbeiten und anschließend deren strukturelle und thermoelektrische Eigenschaften zu untersuchen. Die Herstellung der Nanopartikel soll auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen, mit dem Ziel beide Syntheseverfahren miteinander zu vergleichen und die optimalen Synthesebedingungen für maximale thermoelektrische Eigenschaften zu finden. Neben der Syntheseverfahren soll der Einfluss der Legierungszusammensetzung sowie des Kompaktierungsverfahrens auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden.

Einkristalline Bi-Sb-Legierungen sind das optimale Materialsystem für Temperaturen unterhalb 200 K.⁸ Auf Grund der Ergebnisse von Untersuchungen an mikrokristallinen Bi_{1-x}Sb_x-Partikeln, bei denen eine Verschiebung des optimalen Temperaturbereichs zu höheren Temperaturen gefunden wurde,⁹ wird eine weitere Verschiebung der optimalen Temperatur in Richtung Raumtemperatur unter Verwendung von Nanopartikeln vermutet. Würde dies gelingen, stünde ein alternatives Materialsystem für Anwendungen bei Raumtemperatur zur Verfügung, das zudem auf Grund der Nanostrukturierung verbesserte Werte gegenüber dem makroskopischen Material besäße.

2. Einführung in das Arbeitsgebiet

2.1. Grundlagen der Thermoelektrik

Thermoelektrische Materialien sind in der Lage Temperaturdifferenzen direkt in Elektrizität umzuwandeln oder mit Hilfe von Strom zu heizen oder zu kühlen. Möglich wird dies durch zwei nach ihren Entdeckern benannte Effekte, dem Seebeck⁴- und dem Peltier⁵-Effekt. 1821 stellte Thomas Johann Seebeck fest, dass sich eine Kompassnadel bewegt, wenn die zwei Kontaktstellen zwischen zwei verschiedenen Leitern in einem geschlossenen Kreis eine unterschiedliche Temperatur besitzen (s. Abb. 2.1.). Die Ursache für die Bewegung der Kompassnadel ist eine Spannungsdifferenz zwischen den Enden der Leiter, die durch den Temperaturgradienten hervorgerufen wird und ihrerseits ein Magnetfeld induziert. 1834 konnte Peltier die Umkehrung des Seebeck-Effekts nachweisen. Er stellte eine Abkühlung bzw. Erwärmung der Kontaktstellen der beiden Leiter fest, wenn ein Strom durch den geschlossenen Kreis fließt (s. Abb. 2.2.).

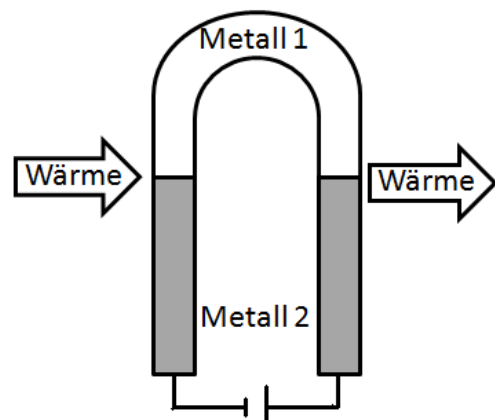
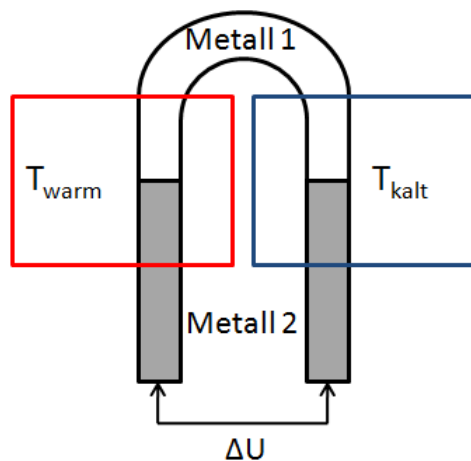


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts.

Abb. 2.2.: Schematische Darstellung des Peltier-Effekts.

William Thomson, der spätere Lord Kelvin, konnte 1855 schließlich einen Zusammenhang zwischen den beiden Effekten herstellen, indem er die Theorie der irreversiblen Thermodynamik anwendete.¹⁰ Dabei sagte er einen dritten Effekt, den sog. Thomson-Effekt,

voraus. Dieser beschreibt die reversible Erzeugung oder Absorption von Wärme entlang eines stromdurchflossenen Leiters, dessen Enden eine unterschiedliche Temperatur aufweisen.

Die thermoelektrischen Effekte lassen sich für technische Anwendungen nutzen. Der Seebeck-Effekt bietet eine Grundlage für thermoelektrische Generatoren, der Peltier-Effekt für thermoelektrische Kühlungen. Abb. 2.3. zeigt schematisch den Aufbau eines thermoelektrischen Generators. Verbindet man zwei unterschiedliche Halbleiter an zwei Kontaktstellen miteinander und erhitzt eine der beiden Kontaktstellen, besitzen die Elektronen bzw. Löcher der Halbleiter an der wärmeren Seite eine höhere thermische Energie. Diese diffundieren nun zur kälteren Seite, was auf Grund der dadurch erzeugten Ladungstrennung zur Ausbildung eines elektrischen Feldes führt, welches der Diffusion entgegenwirkt. In einem offenen Stromkreis stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Diffusion auf Grund des Temperaturgradienten und der Diffusion, die durch das induzierte Feld verursacht wird, ein. Die im Gleichgewicht abgreifbare Spannung wird als Thermokraft bezeichnet, der Quotient aus Thermokraft und gegebener Temperaturdifferenz als Seebeck-Koeffizient.

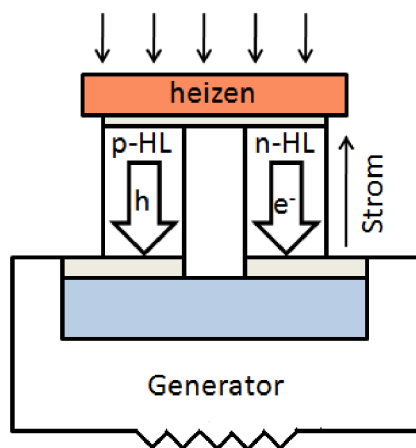


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators.

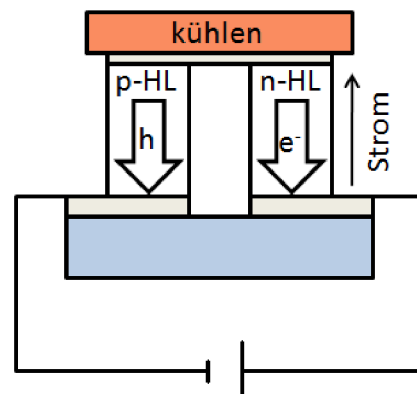


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung einer thermoelektrischen Kühlung.

Die Effektivität thermoelektrischer Materialien wird durch die sogenannte Gütezahl ZT beschrieben. Sie setzt sich aus den drei physikalischen Größen elektrische Leitfähigkeit (σ), Wärmeleitfähigkeit (κ) und Seebeck Koeffizient (S) sowie der absoluten Temperatur (T) zusammen. Der Zusammenhang dieser Größen ist in Gl. 1. beschreiben. Der Ausdruck $S^2 \cdot \sigma$ wird dabei als Leistungsfaktor bezeichnet.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T \quad \text{Gl. 1}$$

(ZT : dimensionslose thermoelektrische Gütezahl; S : Seebeck-Koeffizient; σ : elektrische Leitfähigkeit; κ : Wärmeleitfähigkeit; T : absolute Temperatur)

Um eine Verbesserung der ZT -Werte zu erreichen, müssen die einzelnen physikalischen Größen verbessert werden. Hierbei besteht das Problem, dass sich diese nicht unabhängig voneinander verändern lassen. Wie Abb. 2.5. zeigt besitzen Materialien mit einem hohen Seebeck-Koeffizienten eine geringe elektrische Leitfähigkeit und Materialien mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit sowie einen geringen Seebeck-Koeffizienten. Ursache hierfür ist die Verknüpfung aller drei Größen mit der Ladungsträgerkonzentration innerhalb eines Materials. Da Ladungsträger sowohl Strom als auch Wärme transportieren, führen hohen Ladungsträgerkonzentrationen sowohl zu hoher elektrischer als auch thermischer Leitfähigkeit. Zusätzlich wirken sich hohe Ladungsträgerkonzentrationen negativ auf den Seebeck-Koeffizienten aus. Das Maximum an ZT -Werten kann daher nur in Materialien erreicht werden, deren Ladungsträgerkonzentrationen nicht zu hoch sind, um den Seebeck-Koeffizienten zu stark zu verringern und die Wärmeleitfähigkeit zu stark zu erhöhen. Gleichzeitig müssen diese Materialien aber genügend Ladungsträger besitzen um eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Die optimale Ladungsträgerkonzentration liegt somit im Bereich von 10^{19} cm^{-3} , welche bei Halbmetallen und Halbleitern erreicht wird.

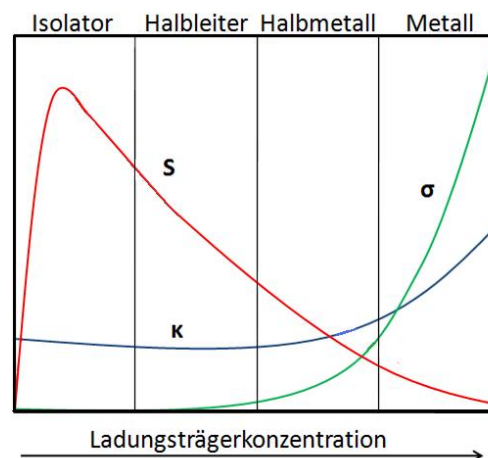


Abb. 2.5.: Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (S), der elektrischen (σ) und der thermischen (κ) Leitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration.

Die einzelnen thermoelektrischen Parameter und damit auch der ZT -Wert sind nicht nur material- sondern auch temperaturabhängig. Sucht man ein Material für eine bestimmte Anwendung, wird die Auswahl durch den Temperaturbereich eingegrenzt, in dem die Anwendung stattfinden soll. Wie Abb. 2.6. zeigt, werden bei tiefen Temperaturen meist Bismut-Antimon-Legierungen, bei Raumtemperatur Bismutelluride und bei höheren Temperaturen Bleitelluride sowie diverse dotierte Formen dieser Materialien verwendet. Für Anwendungen bei sehr hohen Temperaturen (über 1000 K) werden Silizium-Germanium-Verbindungen gewählt. Neben diesen einfachen Strukturen kommen bei allen Temperaturen auch komplexere Materialien zum Einsatz, worauf später eingegangen werden soll. Die in Abb. 2.6. dargestellten Materialien sind jedoch die gängigsten.

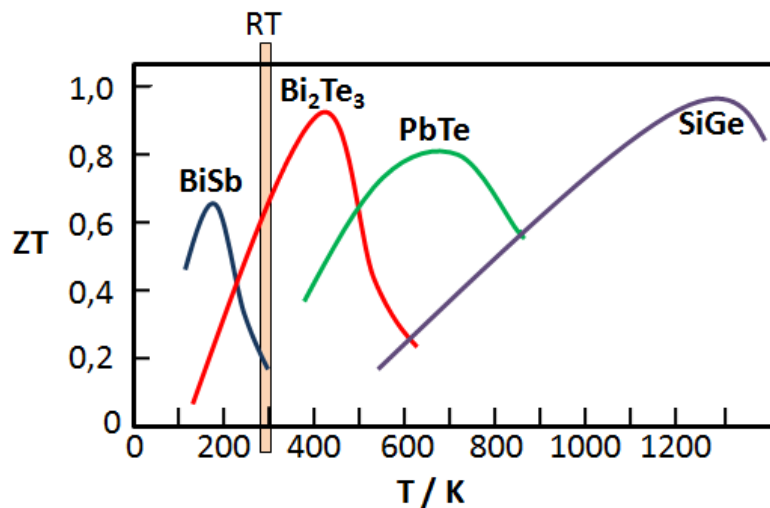


Abb. 2.6.: ZT -Werte verschiedener thermoelektrischer Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur.

Um thermoelektrische Materialien tatsächlich zu verwenden, müssen aus den einzelnen Materialien Module gebaut werden. Ein Modul besteht aus Thermopaaren, die ihrerseits aus zwei verschiedenen Materialien, einem n -Leiter und einem p -Leiter, aufgebaut sind. Beide Materialien sind nötig, um die in den Abb. 2.1. und 2.2. gezeigten Effekte zu erzeugen. Der Aufbau eines thermoelektrischen Moduls ist in Abb. 2.7. dargestellt. Die einzelnen Schenkel werden thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet. Der ZT -Wert des Moduls ergibt sich entsprechend Gl. 2. In konventionellen Modulen werden etwa 100 Thermopaare verbaut.¹¹

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[(\kappa_p \rho_p)^{\frac{1}{2}} + (\kappa_n \rho_n)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad \text{Gl. 2}$$

(Z : Gütezahl/ K^{-1} ; $S_{p/n}$: Seebeck-Koeffizient des p - bzw. n -leitenden Materials; $\kappa_{p/n}$: Wärmeleitfähigkeit des p - bzw. n -leitenden Materials; $\rho_{p/n}$: spezifischer Widerstand des p - bzw. n -leitenden Materials)

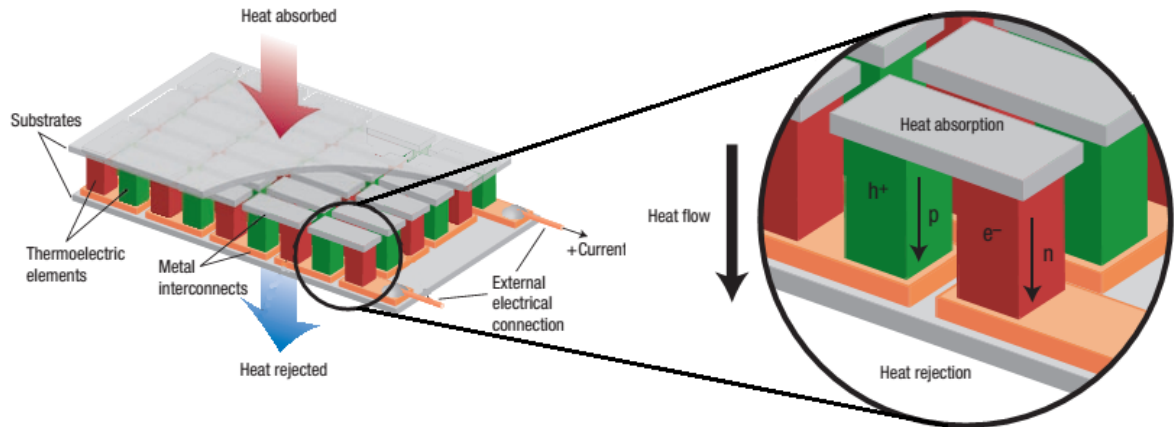


Abb. 2.7.: Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Moduls. Grün: p -Leiter, rot: n -Leiter.⁷

Die Effizienz eines thermoelektrischen Moduls hängt direkt von der thermoelektrischen Gütezahl ZT ab. Die Effizienz thermoelektrischer Generatoren (η) wird in Gl. 3 und der Wirkungsgrad thermoelektrischer Kühlungen ($COP = \text{coefficient of performance}$) in Gl. 4 beschrieben. Dabei sind T_h und T_k die Temperaturen der heißen bzw. der kalten Seite des Moduls und \bar{T} die mittlere Temperatur.

$$\eta = \frac{T_h - T_k}{T_h} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_k}{T_h}} \quad \text{Gl. 3}$$

(η : Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators; $T_{h/c}$: Temperatur der heißen/kalten Seite des Moduls)

$$COP = \frac{T_k}{T_h - T_k} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - \frac{T_h}{T_k}}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1} \quad \text{Gl. 4}$$

(COP : Wirkungsgrad einer thermoelektrischen Kühlung)

2.1.1. Die elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit (σ) ist eine temperaturabhängige, physikalische Eigenschaft von Materialien, die deren Fähigkeit angibt Strom zu leiten. Sie ist entsprechend Gl. 5 die Proportionalitätskonstante zwischen der Stromdichte und der elektrischen Feldstärke.

$$\sigma = \frac{\vec{j}}{\vec{E}} \quad \text{Gl. 5}$$

(σ : elektrische Leitfähigkeit; \vec{j} : Stromdichte; \vec{E} : elektrische Feldstärke)

Nach dem Modell von Paul Drude¹² kann man sich die elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern wie folgt vorstellen: die Elektronen bilden ein Elektronengas, das heißt sie sind im Kristall beweglich und bilden somit die Grundlage für die Leitfähigkeit. Wird nun ein äußeres elektrisches Feld angelegt, kommt es zur Beschleunigung der Elektronen. In ihrer Bewegung stoßen sie mit den Atomrümpfen des Kristalls zusammen, wodurch sich ihre Geschwindigkeit verringert. Die Häufigkeit der Stöße wird durch die mittlere Stoßzeit beschrieben. Die Leitfähigkeit nach Drude ist in Gl. 6 beschrieben:

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot \tau \cdot n}{m} \quad \text{Gl. 6}$$

(e : Elektronenladung; τ : mittlere Stoßzeit; n : Ladungsträgerdichte; m : Elektronenmasse)

Das Drude-Modell beruht auf der klassischen Mechanik und ist an die kinetische Gastheorie angelehnt. Es beinhaltet einige Annahmen, die nicht ganz korrekt sind und zu einer Abweichung der theoretischen von den experimentellen Werten führen. Es wurden daher Verbesserungen des Modells vorgenommen und das heute übliche Modell stammt von Sommerfeld¹³ und bezieht quantenmechanische Aspekte mit ein, wie beispielsweise die Verwendung der reduzierten Masse und der Annahme eines Fermigases.

Berücksichtigt man die Definition der Beweglichkeit von Ladungsträgern in der Definition nach Drude erhält man den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit, Beweglichkeit (μ) und Ladungsträgerdichte (n) (Gl. 7). Da neben Elektronen auch

Defektelektronen, sog. Löcher, zum Ladungstransport beitragen, muss der Zusammenhang der drei Größen entsprechend Gl. 8 angepasst werden.

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad \text{Gl. 7}$$

(μ : Beweglichkeit der Ladungsträger $e\tau/m$)

$$\sigma = e \cdot (n\mu_n + p\mu_p) \quad \text{Gl. 8}$$

(n : Elektronendichte; μ_n : Beweglichkeit der Elektronen; p : Lochdichte; μ_p : Beweglichkeit der Löcher)

Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials ist entscheidend von dessen Bandstruktur abhängig und bestimmt die Einteilung des Materials in Metall, Halbleiter oder Isolator. In Halbleitern reicht der Abstand (Bandlücke) zwischen dem energetisch höchsten besetzten Band (Valenzband) und dem energetisch niedrigsten unbesetzten Band (Leitungsband) von mehreren meV bis etwa 4 eV. Ist die Bandlücke größer handelt es sich um Isolatoren. Um die Bandlücke zu überwinden, müssen die Ladungsträger durch Wärme- oder Lichtzufuhr angeregt werden. Nur jene Ladungsträger, die sich in einem nicht vollständig besetzten Band befinden, tragen zur elektrischen Leitfähigkeit bei. In Metallen existiert kein Abstand zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband - die Bänder überlappen. Die Ladungsträger können von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand wechseln und damit zur Leitfähigkeit beitragen.

2.1.2. Der Seebeck-Koeffizient

In Folge des Seebeck-Effekts kommt es in einem Material, dessen beide Enden eine unterschiedliche Temperatur aufweisen zu einer Spannungsdifferenz zwischen diesen beiden Enden. Dafür verantwortlich ist ein Ladungsträgerstrom von der wärmeren zur kälteren Seite des Materials. Dieser führt zur unterschiedlichen Aufladung beider Enden und somit zu einer messbaren Spannung. Der Quotient aus erzeugter Thermospannung und Temperaturdifferenz wird als Seebeck-Koeffizient bezeichnet (vgl. Gl. 9).

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{Gl. 9}$$

(S : Seebeck-Koeffizient; ΔU : Thermospannung zwischen den beiden Enden; ΔT : Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden)

Die Gleichung 9 ist eine Näherung für kleine Temperaturgradienten, da der Seebeck-Koeffizient bei geringen Temperaturdifferenzen als konstant angenommen werden kann. Genau genommen ist er jedoch von der Temperatur abhängig.

Der Seebeck-Koeffizient kann ebenso über die Mott-Beziehung¹⁴ als proportional zur Differenz zwischen mittlerer Energie der Ladungsträger und Fermi-Energie beschrieben werden. Diese Definition gibt eine anschauliche Erklärung für die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Ladungsträgerdichte. Erhöht man die Ladungsträgerdichte, beispielsweise durch Dotierung, steigen sowohl die mittlere Energie der Ladungsträger als auch die Fermi-Energie. Da die Fermi-Energie jedoch wesentlich stärker ansteigt kommt es zu einer Verringerung des Seebeck-Koeffizienten. Mithilfe des Konzepts der effektiven Masse ergibt sich für Metalle und Halbleiter⁷:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad \text{Gl. 10}$$

(k_B : Boltzmann-Konstante; e : Elementarladung; h : Plancksches Wirkungsquantum; m^* : effektive Masse der Ladungsträger; n : Ladungsträgerdichte)

2.1.3. Die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit bzw. thermische Leitfähigkeit (κ) beschreibt die Fähigkeit Wärme von der wärmeren zur kälteren Stelle eines Materials zu transportieren. Die Leitung kann dabei sowohl über Ladungsträger als auch über Phononen erfolgen, sodass sich die Wärmeleitfähigkeit aus einem elektronischen und einem Gitteranteil (κ_E und κ_L) zusammensetzt. Der elektronische Anteil kann weiterhin in den Beitrag der Elektronen (κ_e), der Löcher (κ_h) sowie der ambipolaren Diffusion ($\kappa_{e,h}$) zerlegt werden.

$$\kappa = \kappa_E + \kappa_L \quad \text{Gl. 11}$$

$$\kappa_E = \kappa_e + \kappa_h + \kappa_{e,h} \quad \text{Gl. 12}$$

In Metallen nimmt die Wärmeleitfähigkeit entsprechend dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz¹⁵ (Gl. 13) linear mit der Temperatur zu. Der Transport findet fast ausschließlich über die Elektronen statt, da die Streuung der Phononen an den Elektronen so groß ist, dass diese vernachlässigt werden können.

$$\kappa_E = L \cdot \sigma \cdot T \quad \text{Gl. 13}$$

(L = Lorenz-Zahl)

Die Lorenz-Zahl L ist dabei eine weitgehend materialunabhängige Konstante, die etwa den Wert $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ besitzt. Da in diesem Modell nur der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit erfasst wird, gilt das Wiedemann-Franz'sche Gesetz nur für Materialien, deren Wärmetransport von den Ladungsträgern dominiert wird - also für Metalle.

In Halbleitern findet der Transport auch über Phononen statt. Gl. 14 beschreibt den Beitrag der Phononen.

$$\kappa_L = \frac{1}{3} v \cdot C_v \cdot \lambda_M \quad \text{Gl. 14}$$

(v: Phononengeschwindigkeit, C_v : Wärmekapazität, λ_M : mittlere freie Weglänge)

In Festkörpern existieren Phononen mit einem breiten Spektrum an Frequenzen, wobei hochfrequente als optische und niederfrequente als akustische Phononen bezeichnet werden. Da der thermische Transport hauptsächlich von den akustischen Phononen übernommen wird, kann in Gl. 14 die Schallgeschwindigkeit anstelle der Phononengeschwindigkeit benutzt werden.^[5] Bei sehr niedrigen Temperaturen steigt die Wärmeleitfähigkeit proportional zu T^3 , da C_v proportional zu T^3 steigt (Debye'sches T^3 -Gesetz). Bei höheren Temperaturen wird die Wärmekapazität konstant und die Wärmeleitfähigkeit verhält sie sich auf Grund der verringerten freien Weglänge der Phononen proportional zu T^{-1} .

2.2. Konzepte zur Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl

Insgesamt sind die heute verfügbaren thermoelektrischen Materialien noch nicht effektiv genug, um im großen Umfang in der Industrie genutzt werden zu können. Ihre Anwendungen beschränken sich deshalb zur Zeit auf Nischenanwendungen, wie Campingkühler oder Sitzkühlungen in PKWs.^{1,11}

Die Verbesserung thermoelektrischer Materialien beruht auf drei Ansätzen: der Entdeckung neuer Materialien mit verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften, der Erhöhung des Leistungsfaktors und der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bekannter Materialien. Erstgenannter Ansatz spielt heute keine große Rolle mehr, seit der Entdeckung der thermoelektrischen Effekte im 19. Jahrhundert wurden jedoch zahlreiche neue thermoelektrische Materialien entdeckt. Basierend auf den Arbeiten von *Abram Ioffe* wurden in den 1950er und 1960er Jahren Halbleiter wie beispielsweise Bi_2Te_3 als thermoelektrische Materialien identifiziert.¹⁶

Die Forschung der letzten Jahrzehnte orientiert sich zum Erreichen möglichst hoher ZT -Werte an dem 1995 postulierten „*Phonon-Glass-Electron-Crystal*“-Konzept, kurz *PGEC*, von Glen A. Slack.¹⁷ Es besagt, dass sich ein thermoelektrisches Material gegenüber Phononen wie ein Glas, also wie ein Material mit geringer thermischer Leitfähigkeit und gegenüber Elektronen wie ein Kristall, also wie ein Material mit hoher elektrischer Leitfähigkeit verhalten soll. Zum Erreichen dieses Zustandes konzentriert sich der Großteil der publizierten Arbeiten auf die Verringerung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit. Da sich der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Ladungsträgerkonzentration genau umgekehrt verhalten (s. Abb. 2.5.) und die elektrische Leitfähigkeit über das Wiedemann-Franz-Gesetz mit dem elektrischen Teil der Wärmeleitfähigkeit verknüpft ist (Gl. 13), bleibt nur der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit als unabhängig beeinflussbarer Parameter übrig. Wie aus Gl. 14 hervorgeht, ist dieser abhängig von der Schallgeschwindigkeit, der Wärmekapazität und der mittleren freien Weglänge. Dabei ist die freie Weglänge der Parameter, der durch eine gezielte Synthese beeinflusst werden kann. Über eine Modifizierung der Struktur eines Materials können Streueffekte erzielt werden, die die freie Weglänge reduzieren. Eine Auswahl der gängigsten Konzepte ist in Tab. 2.1. zusammengestellt. Ziel all dieser Ansätze ist eine erhöhte Phononenstreuung innerhalb des Materials.

Ansatz zur Verbesserung der ZT -Werte	Verfügbare Materialien (Beispiele)
Wirt-Gast-Strukturen	Skutterudite ^{18,19} , Clathrate ²⁰
Komplexe Strukturen	Clathrate, Yb ₁₁ MnSb ₁₄ ²¹
Einschlüsse	Komposite ²
Mischkristalle	Halb-Heusler-Verbindungen ^{22,23}
Korngrenzen	Nanostrukturierte Materialien ²⁴

Tab. 2.1.: Übersicht der gängigsten Konzepte zur Verbesserung der ZT -Werte.

Zur Erhöhung des Leistungsfaktors liegen wesentlich weniger Arbeiten vor als zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit. Obwohl bereits in den 1990er Jahren gezeigt werden konnte, dass Bi₂Te₃-Nanostrukturen einen erhöhten Leistungsfaktor im Vergleich zu bulk-Bi₂Te₃ besitzen,²⁵ hat sich doch gezeigt, dass die Verbesserung der ZT -Werte durch Nanostrukturierung in der Regel durch die reduzierte Wärmeleitfähigkeit verursacht wird.

Im Jahre 2008 veröffentlichten *Heremans et al.* eine Arbeit zur Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten von PbTe durch die Einführung eines Resonanzlevels.²⁶ Die Dotierung des Materials mit Thallium führt zur Erhöhung der Besetzungswahrscheinlichkeit von Energiezuständen in einem kleinen Energiebereich, da zwischen dem Valenz- bzw. Leistungsband von Thallium und Energiezuständen von PbTe Resonanz stattfindet. Die Änderung der Verteilungsfunktion der Ladungsträger führt zur Änderung der Energieabhängigkeit der Ladungsträgerdichte und damit über die Mott-Beziehung¹⁴ zur Änderung des Seebeck-Koeffizienten. Eine genaue Vorhersage, welches Dotiermaterial ein Resonanzlevel erzeugt, ist bisher allerdings nicht möglich.

Abgesehen von der Tatsache, dass die Erhöhung des ZT -Wertes durch eine Erhöhung des Leistungsfaktors statt durch Reduktion der Wärmeleitfähigkeit hervorgerufen wird, ist die Arbeit von *Heremans et al.* eine von wenigen Arbeiten, die zur Verbesserung von ZT auf die Verwendung von Nanostrukturen verzichtet.

2.3. Nanostrukturierte Materialien

Nanostrukturierte Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sie in einer oder mehreren Dimensionen kleiner als 100 nm sind.²⁷ Dadurch verfügen sie zum Einen über - im Vergleich zu makroskopischen Strukturen – verhältnismäßig viele Oberflächenatomen und diese haben veränderte Eigenschaften im Vergleich zu Volumenatomen.²⁸ Zum Anderen entsprechen sie in ihrer Größenordnung den charakteristischen Längen grundlegender physikalischer Eigenschaften (Wellenlänge der Elektronen, Photonen, Phononen etc.). Wird ein Material so klein, dass seine Größe mit der charakteristischen Länge einer Eigenschaft übereinstimmt, dann wird diese Eigenschaft als eingeschränkt (*confined*) bezeichnet.²⁹ Es findet eine sprunghafte Änderung der Eigenschaft statt und sie ist stark von der Größe des Materials abhängig. Es besteht ein großes Interesse daran, Nanomaterialien mit definierten Strukturen zu erzeugen und damit deren physikalische Eigenschaften für verschiedene Anwendungen zu optimieren.

2.3.1. Methoden zur Nanostrukturierung

Zur Erzeugung von Nanostrukturen stehen prinzipiell zwei Ansätze zur Verfügung: der *Bottom-up*- und der *Top-down*-Ansatz. Bei ersterem werden molekulare Vorläuferverbindungen zu Nanostrukturen aufgebaut. Während der Synthese werden also aus kleinen Ausgangseinheiten (Ionen, Molekülen) die im Vergleich dazu größeren Nanostrukturen gebildet. In einem *Top-down*-Ansatz werden hingegen Ausgangsmaterialien mit einer größeren Korngröße verwendet, welche während der Synthese zu Nanomaterialien zerkleinert werden.

Wichtige *Bottom-up*-Methoden sind physikalische und chemische Verdampfungsverfahren (PVD³⁰ und CVD-Verfahren^{31,32}), die meist zur Herstellung dünner Schichten genutzt werden. Nanodrähte können aber ebenfalls über diese Verfahren hergestellt werden. Das chemische Verdampfungsverfahren VLS (*Vapor-Liquid-Solid*) wird beispielsweise zur katalytischen Herstellung von Nanodrähten verwendet.^{33,34} Durch elektrolytische Abscheidung (*Electrodeposition*) in Template, beispielsweise anodisch oxidiertes Aluminiumoxid (AAO), können ebenfalls Nanodrähte hergestellt werden.³⁵ Die Synthese von Nanodrähten in AAO kann aber ebenso über die Infiltration der Poren des AAO mit

Vorläuferverbindungen und die anschließende Reaktion zum gewünschten Nanodraht im Templat erfolgen.³⁶ Weitere *Bottom-up*-Synthesen zur Herstellung von Nanostrukturen sind Solvothermal-Reaktionen,^{37,38} Sol-Gel-Synthesen^{39,40,41} oder Fällungsreaktionen.^{42,43,44} Bei diesen Synthesen werden häufig Liganden verwendet, die auf der Oberfläche der Nanopartikel binden, diese stabilisieren und eine Agglomeration verhindern.

Zu den *Top-down*-Verfahren zählt neben verschiedenen chemischen und physikalischen Ätzverfahren,⁴⁵ wie der Fotolithografie,^{46,47,48} das hochenergetische mechanische Zerkleinern in einer Kugelmühle.⁴⁹ Vor allem die Verwendung einer Kugelmühle ist von großtechnischem Interesse, da hiermit eine schnelle und kostengünstige Synthese von Nanopartikeln in einem großen Maßstab möglich ist. Die Synthese findet bei Raumtemperatur und unter Normaldruck statt und es werden in der Regel auch keine Lösungsmittel benötigt.

2.3.2. Nanostrukturierte thermoelektrische Materialien

Basierend auf den theoretischen Arbeiten von *Hicks und Dresselhaus* in den 1990er Jahren begann die Forschung an nanostrukturierten thermoelektrischen Materialien. Sie konnten zeigen, dass in Bi_2Te_3 -Überstrukturen²⁵ und Nanodrähten⁵⁰ deutliche Steigerungen der *ZT*-Werte gegenüber *bulk*- Bi_2Te_3 möglich sind. 2001 veröffentlichten *Venkatasubramanian et al.*⁶ schließlich eine bahnbrechende experimentelle Arbeit über $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Überstrukturen mit *ZT*-Werten von bis zu 2,4 bei Raumtemperatur. Auch in anderen Materialsystemen konnten Steigerungen der *ZT*-Werte durch die Nanostrukturierung nachgewiesen werden, beispielsweise in Siliziumnanodrähten.⁵¹

Nanomaterialien sind in unterschiedlichen Strukturen herstellbar. In Abb. 2.8. sind die verschiedenen Möglichkeiten schematisch dargestellt. Neben dünnen Schichten und Nanodrähten können Nanopartikel verwendet werden, die eine Reihe von strukturellen Möglichkeiten bieten (sog. Nanokomposite).⁵² Ein Großteil der in den letzten Jahren zu thermoelektrischen Materialien publizierten Arbeiten befasst sich mit Nanostrukturen und entsprechend umfangreich ist die Literatur zu diesem Thema.^{53,54,55,56} Im Folgenden soll eine Auswahl an verschiedenen Konzepten vorgestellt werden.

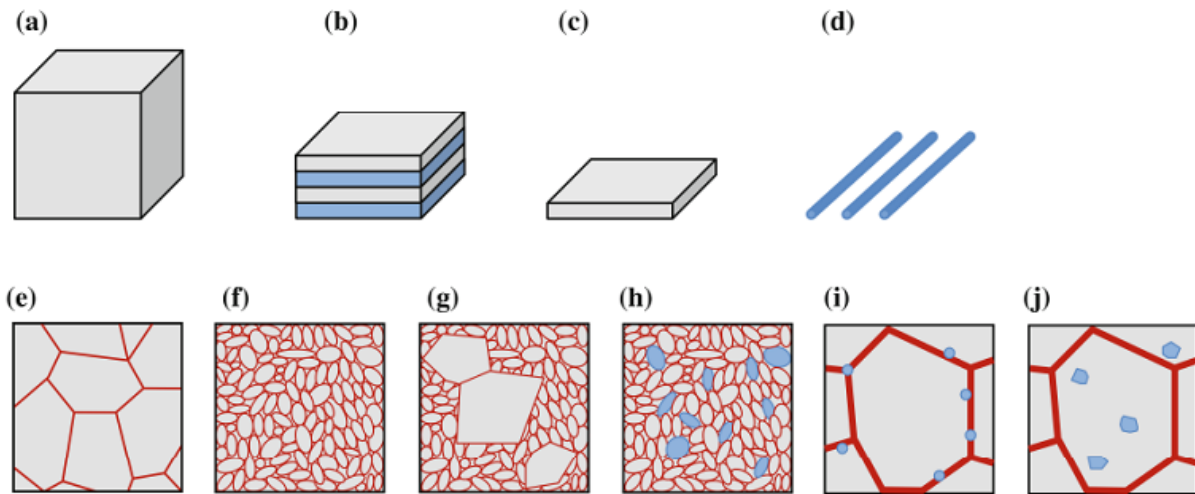


Abb. 2.8.: Schematische Darstellung möglicher thermoelektrischer Strukturen: a) bulk-Material; b) Überstruktur; c) dünne Schicht; d) Nanodrähte; e) Mikropartikel; f) Nanopartikel; g) Mischung verschieden großer Partikel; h) Mischung verschiedener Nanopartikel; i) Co-Kompaktierung von Nanopartikeln und bulk-Material; j) Nanoausscheidungen, entstanden bei der Kompaktierung von bulk-Material.⁵⁷

Die Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl durch Nanostrukturierung kann sowohl auf der Erhöhung des Leistungsfaktors als auch auf der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit basieren. Die Idee der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit durch die Verringerung des Gitteranteils ist dabei bereits seit den 1960er Jahren bekannt. *Goldsmid und Penn* konnten zeigen, dass die Bildung einer Legierung den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit deutlich senkt.⁵⁸ Im Jahre 1981 beschrieben *Rowe et al.* den zusätzlichen Einfluss der Korngröße auf den Gitteranteil Wärmeleitfähigkeit von $\text{Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}$ -Legierungen.⁵⁹ Dabei wurden zunächst mikrokristalline Materialien untersucht und mit dem Beginn der Nanotechnologie wurde das Konzept auf Nanopartikel übertragen. In den letzten Jahren wurden deutliche Verringerungen der thermischen Leitfähigkeit gegenüber *bulk*-Materialien erzielt, wenn Nanopartikel aus dem gleichen Material über ein geeignetes Pressverfahren kompaktiert wurden. Dieses Vorgehen entspricht der Abb. 2.8.f und wurde beispielsweise für CoSb_3 ⁶⁰ und $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ⁶¹ angewendet. In beiden Fällen konnte eine Erhöhung der *ZT*-Werte erreicht werden.

Eine Mischung verschieden großer Partikel gleicher Zusammensetzung (Abb. 2.8.g) wurde von *Zhao et al.* hergestellt.⁶² Bi_2Te_3 -Partikel mit Größen von 100 nm und 1 μm wurden durch unterschiedlich lange Mahldauer in einer Kugelmühle erhalten und in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt. Bei einer Mischung aus 60% Nanopartikeln und 40%

Mikropartikeln wurde ein Maximum des ZT -Wertes gefunden. Im Vergleich zu einer rein mikrokristallinen Probe beträgt die Erhöhung 43%.

Die Mischung unterschiedlicher Materialien unterschiedlicher Größe ist ebenfalls ein effektiver Ansatz zur Erhöhung der ZT -Werte. In einer Matrix aus $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, in die ErAs-Nanopartikel eingebettet wurden, konnte eine Verdopplung der ZT -Werte erreicht werden.^{63,64} Darin streuen ErAs-Partikel mit Größen zwischen 5 und 40 nm Phononen auf Grund der breiten Größenverteilung effektiv, da Phononen unterschiedlicher Energie gestreut werden. Die damit verbundene Reduktion der Wärmeleitfähigkeit erzeugt die hohen ZT -Werte. Die Kombination aus einer Legierung mit zufällig darin verteilten Nanopartikeln eignet sich besonders gut zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit. Die Massedifferenzen innerhalb einer Legierung streuen die kurzwelligen optischen Phononen, während die Nanopartikel mittel- bis langwellige akustische Phononen streuen.⁵⁷

Analog zur Streuung langwelliger Phononen an Korngrenzen werden auch langwellige Elektronen an ihnen gestreut. Eine Korngrenze kann als Potentialbarriere betrachtet werden, die nur jene Ladungsträger mit ausreichend Energie überwinden können. Korngrenzen können somit erreichen, dass Ladungsträger mit geringer Energie herausgefiltert werden (*energy filtering*) und nicht mehr am Ladungstransport beteiligt sind.⁶⁵ Dieses Konzept wurde beispielsweise in polykristallinem PbTe angewendet.⁶⁶ Es konnte eine deutliche Steigerung des Seebeck-Koeffizienten durch Einschlüsse von 30-40 nm großen Bleipartikeln nachgewiesen werden. Ebenso konnte eine simultane Steigerung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen durch die Zugabe von unter 10 nm großen Heusler-Partikeln in Halb-Heusler-Verbindungen erreicht werden.⁶⁷ In *bulk*-Materialien steigt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Ladungsträgerdichte während der Seebeck-Koeffizient verringert wird. Durch das Filtern der Ladungsträger an Nanopartikeln können beide Größen voneinander entkoppelt werden und die elektrische Leitfähigkeit kann beispielsweise durch Dotierung gesteigert werden ohne eine Verringerung des Seebeck-Koeffizienten zu verursachen.⁶⁵

2.4. Bismut-Antimon-Legierungen

2.4.1. Physikalische und chemische Eigenschaften des Systems $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Bismut und Antimon sind Halbmetalle der 5. Hauptgruppe. Beide sind silberweiß glänzend, spröde und schmelzen unter Volumenabnahme (Dichteanomalie).⁶⁸ Bismut tritt nur in einer Modifikation auf, die mit dem grauen Arsen isotyp ist. Antimon kann als graues, schwarzes oder als explosives Antimon auftreten. Graues Antimon ist ebenfalls isotyp mit grauem Arsen, schwarzes Antimon ist dem roten Phosphor analog. Antimon kommt in der Natur gediegen als das thermodynamisch stabile graue Antimon oder in sulfidischen Erzen und Metallantimoniden vor. Die wichtigste Antimonquelle ist der Grauspießglanz Sb_2S_3 . Bismut kommt ebenfalls sowohl gediegen als auch als Erz vor, die wichtigsten Bismuterze sind Bismutglanz Bi_2S_3 und Bismutocker Bi_2O_3 .⁶⁸ Bismut hat einen Gewichtsanteil von 0,2 ppm in der Erdkruste, Antimon 0,65 ppm.⁶⁹

Die Struktur sowohl von Bismut als auch grauem Antimon besteht aus gewellten Schichten und beide kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ aus. Dabei handelt es sich um eine rhomboedrische Zentrierung mit einer dreizähligen Drehinversionsachse und einer Spiegelebene. Die Struktur kann ebenso mit einem hexagonalen Kristallsystem beschrieben werden und die Angabe der Gitterparameter erfolgt üblicherweise in hexagonaler Aufstellung.

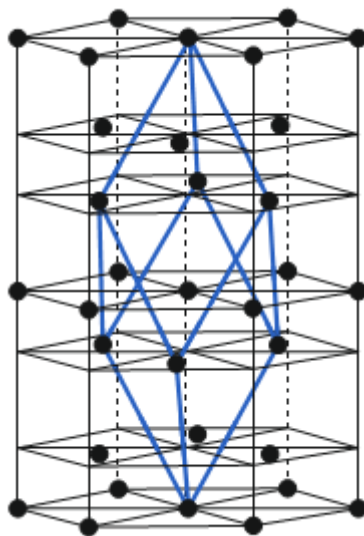


Abb. 2.9.: Kristallstruktur $R\bar{3}m$ von Bismut und (grauem) Antimon.⁷⁰

Bismut und Antimon sind auf Grund ihrer vergleichbaren strukturellen und chemischen Eigenschaften lückenlos miteinander mischbar. Die Schmelzpunkte beider Elemente unterscheiden sich sehr deutlich, wobei der Schmelzpunkt von Bismut mit 271 °C bei einer sehr geringen Temperatur liegt. Das Phasendiagramm des Systems Bismut-Antimon weist zudem ein sehr breites Zweiphasengebiet und somit einen großen Temperaturunterschied zwischen Schmelze und Mischkristall entsprechender Zusammensetzung auf. Als Konsequenz dieser Besonderheiten des Phasendiagramms ergeben sich Probleme bei der Herstellung homogener Mischkristalle.⁷¹

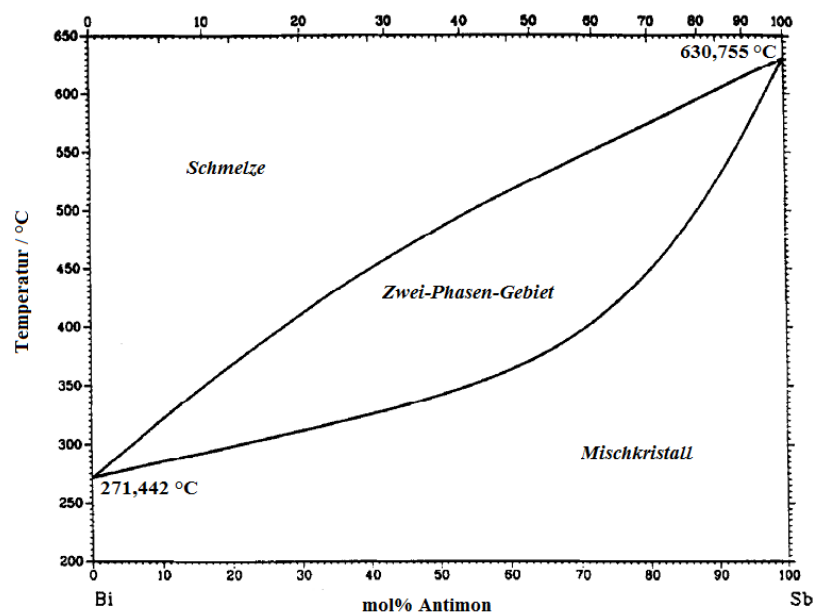


Abb. 2.10.: Das Phasendiagramm des Systems Bi-Sb (nach Okamoto⁷²).

Werden beide Elemente miteinander legiert ändert sich neben den strukturellen Eigenschaften auch die elektronische Struktur des Materials im Vergleich zu den reinen Elementen. Die Änderung des Bänderschemas mit zunehmendem Antimongehalt ist in Abb. 2.11. dargestellt. Reines Bismut und reines Antimon sind Halbmetalle mit geringer Bandüberlappung. Die Bänder am *L*-Punkt der 1. Brillouin-Zone überlappen im Falle von Bismut mit dem Band am *T*-Punkt und im Falle von Antimon mit dem Band am *H*-Punkt. Legiert man Bismut mit geringen Mengen Antimon verringert sich die Bandüberlappung während gleichzeitig eine Annäherung zwischen Valenz- und Leitungsband am *L*-Punkt stattfindet. Bei einem Antimongehalt von 4 mol% existiert schließlich ein lückenloser

Zustand,⁷³ da Valenz- und Leitungsbandkante am L -Punkt auf dem gleichen Energieniveau liegen. Die beiden Bänder am L -Punkt wechseln die Vorzeichen und entfernen sich mit steigendem Antimongehalt wieder voneinander. Bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07}$ findet ein Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke zwischen dem Valenzband am T -Punkt und dem Leitungsband am L -Punkt statt.⁷⁴ Bei 9 mol% Antimon liegt dann eine direkte Bandlücke am L -Punkt vor. Diese vergrößert sich mit steigendem Antimongehalt und erreicht bei 12 mol% Antimon ihr Maximum.⁷⁵ Zwischen 15 und 22 mol% Antimon liegt erneut eine indirekte Bandlücke vor, diesmal zwischen Valenzband am H -Punkt und Leitungsband am L -Punkt.^{76,77} Bei 22 mol% Antimon findet ein Übergang vom Halbleiter zum Halbmetall statt und alle Zusammensetzungen mit mehr als 22 mol% Antimon zeigen wieder halbmetallisches Verhalten.⁷⁷

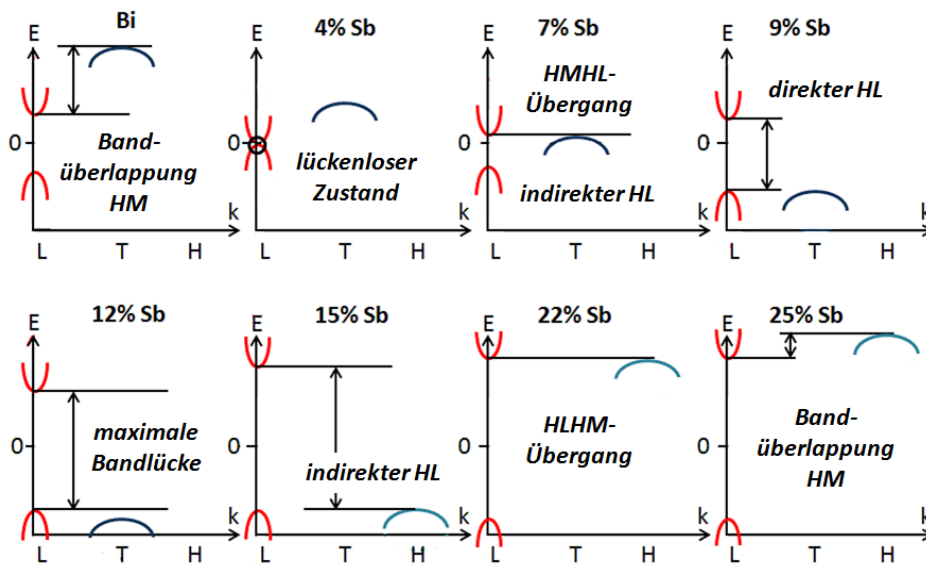


Abb. 2.11.: Schematische Darstellung der Änderung der Bandstruktur von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit steigendem Antimongehalt (HM: Halbmetall; HL: Halbleiter; HMHL: Halbmetall-Halbleiterübergang; HLHM: Halbleiter-Halbmetall-Übergang; $L/T/H$: Symmetriepunkte in der 1. Brillouin-Zone).

2.4.2. Synthesemethoden zur Herstellung von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen

Die Herstellung von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen erfolgt bis Mitte der 1990er Jahre über Festkörperreaktionen und der Großteil der dazu publizierten Arbeiten beschäftigt sich mit der Synthese von Einkristallen. Bereits 1932 beschreiben Bowen und Morris-Jones⁷⁸ und 1934 Ehret und Abramson⁷⁹ die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Antimongehalt der Proben

sowie das Phasendiagramm des Systems. Wie bereits erwähnt, weist das Phasendiagramm des Systems Bi-Sb einige Besonderheiten auf, die die Herstellung homogener Einkristalle erschweren. Auf Grund des breiten Zweiphasen-Gebiets werden während der Abkühlung der Schmelze zunächst Mischkristalle mit einem hohen Antimongehalt und erst später Mischkristalle mit einem höheren Bismutgehalt gebildet. Dieses Verhalten tritt bei allen binären Systemen ohne Mischungslücke auf und in der Regel lassen sich die so entstandenen Inhomogenitäten in der Zusammensetzung durch anschließendes Tempern des Materials wieder beseitigen. Da es sich bei Bi-Sb-Legierungen aber um tiefschmelzende Verbindungen handelt besteht diese Möglichkeit nicht.⁷¹ Zur Erzeugung eines ausreichend großen Diffusionskoeffizienten müssten wesentlich höhere Temperaturen angelegt werden.

*Jain*⁷⁵ und *Smith und Wolfe*⁸ erzeugten Bi-Sb-Einkristalle durch das Schmelzen der Elemente und anschließendes Aufreinigen durch Zonenschmelzen mit mehreren schnellen Zonendurchgängen. Dabei missachteten sie jedoch die Tatsache, dass schnelle Zonendurchgänge eine konstitutionelle Unterkühlung der Erstarrungsfront begünstigen.⁷¹ Die konstitutionelle Unterkühlung stellt speziell in Bi-Sb-Legierungen auf Grund der niedrigen Schmelztemperaturen und der großen Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Kristall ein Problem dar. Um dieses Problem zu umgehen muss nach *Brown und Heumann* die Wachstumsrate des Kristalls kleiner sein als der Quotient aus Temperaturgradient mal Diffusionskoeffizient der langsameren Spezies und der Temperaturdifferenz.⁸⁰

Aus der Schmelze können neben Einkristallen auch polykristalline Materialien erzeugt werden. Im Falle von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen entstehen dabei allerdings inhomogene Kristalle, die zur Homogenisierung ein 200tägiges Tempern bei 250 °C erfordern.⁸¹

Seit den 1990er Jahren werden $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Partikel durch mechanisches Legieren hergestellt. Dadurch können die durch das Phasendiagramm bedingten Probleme umgangen werden, da die Synthese nicht aus der Schmelze erfolgt. Als Ergebnis des mechanischen Legierens entstehen polykristalline Produkte. Die Verwendung der reinen Elemente als Ausgangsmaterialien sowie die einfache Reaktionsführung machen diese Synthesemethode sehr attraktiv. Die Synthese eignet sich allerdings nicht für alle Anwendungen, da die ausgeprägte Anisotropie der physikalischen Eigenschaften durch die Polykristallinität verloren geht. Die ersten Arbeiten stammen von *Martin-Lopez et al.* und behandeln die Synthese von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ im Bereich $x = 0,07$ bis $x = 0,22$.^{82,83,9,84} Neben der Untersuchung des Einflusses der Mahlbedingungen wurde auch der Einfluss der Pressbedingungen untersucht.⁸⁵

Die Partikelgrößen liegen in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen zwischen 20 und 600 μm .

Zur Erzeugung polykristalliner $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel wurden zudem lösungsmittelchemische Verfahren beschrieben wie beispielsweise ein Polyol-Prozess⁸⁶, eine Solvothermal-Methode⁸⁷ oder eine Synthese mit Ultraschall.⁸⁸ Die Erzeugung von Nanopartikeln kann aber ebenso über mechanisches Legieren erfolgen.^{89,90} Alle beschriebenen Verfahren liefern Partikelgrößen zwischen 20 und 100 nm mit einer breiten Partikelgrößenverteilung.

Des Weiteren existieren viele Berichte über die Synthese von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanodrähten.^{91,92,93} Da Nanodrähte einkristallin sind, treten in ihnen sowohl die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften als auch Größenquantisierungseffekte auf. Die Synthese erfolgt durch elektrolytische Abscheidung wässriger Lösungen in ein Templat. Dabei kommen beispielsweise anodisch oxidiertes Aluminiumoxid⁹⁴ oder mit Schwerionen beschossene Polymerfolien⁹⁵ zum Einsatz. Der Durchmesser der so erzeugten Nanodrähte liegt zwischen 10 und 200 nm.

2.4.3. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen

Das System Bismut-Antimon wird bereits seit vielen Jahrzehnten erforscht und einige der grundlegenden Experimente der Thermoelektrik wurden an diesen Materialien durchgeführt.⁹⁶ Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von Bi-Sb-Legierungen konzentrierte sich bis in die 1990er Jahre auf einkristalline Materialien. Die Ursache hierfür ist die Kristallstruktur des Systems, die eine starke Anisotropie der thermoelektrischen Eigenschaften hervorruft. Entlang der dreizähligen Drehachse werden beispielsweise bei 80 K um bis zu 50% höhere ZT -Werte erhalten als parallel zur Drehachse.^{8,97} Häufig zitierte Arbeiten stammen von *Jain*⁷⁵ aus dem Jahr 1959 und von *Cucka und Barrett*⁹⁸ aus dem Jahr 1962. Jain beschrieb erstmals ausführlich die elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zonengeschmolzener Legierungen, Cucka und Barrett untersuchten hingegen die Struktureigenschaften ebenfalls zonengeschmolzener Proben. Ebenfalls 1962 identifizieren *Smith und Wolfe*⁸ BiSb-Legierungen als das Material mit den höchsten ZT -Werten unterhalb 200 K. Nachdem die guten thermoelektrischen Eigenschaften dieses

Materials zwar bereits 1913 von *Gehlhoff und Neumeier*⁹⁹ entdeckt wurden, konzentrierte sich die Forschung an thermoelektrischen Materialien für tiefe Temperaturen ab 1954 zunächst auf halbleitende Verbindungen wie Bi_2Te_3 ¹⁰⁰, das auch noch heute die besten thermoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur aufweist. *Yim und Amith*⁹⁷ wendeten 1972 nach Vorarbeiten von *Wolfe und Smith*¹⁰¹ sowie *Cuff et al.*¹⁰² Magnetfelder an, um die Gütezahl von BiSb-Legierungen zusätzlich zu verbessern. Dabei konnten die Z-Werte von maximal $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ durch ein Magnetfeld von $103,5 \text{ kA m}^{-1}$ auf $11 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ erhöht werden. Basierend auf diesen Arbeiten wurden verschiedene Untersuchungen zum Einfluss magnetischer Felder auf die thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ durchgeführt.¹⁰³

Die Zusammensetzung der Legierung spielt eine erhebliche Rolle für die thermoelektrischen Eigenschaften. Die höchsten ZT-Werte wurden bei allen Autoren im halbleitenden Legierungsbereich gefunden, allerdings schwanken die genauen Werte der optimalen Zusammensetzung. *Yim und Amith*⁹⁷ geben einen Antimongehalt von 15 mol%, *Smith und Wolfe*⁸ von 12 mol% und *Wagner und Brümmer*¹⁰⁴ von 10 mol% an. Dabei betragen die entsprechenden ZT-Werte bei *Yim und Amith* 0,52 bei 80 K, bei *Smith und Wolfe* 0,44 bei 80 K und bei *Wagner und Brümmer* 0,35 bei 90 K.

Mit der Postulierung des *Phonon-Glass-Electron-Crystal-Prinzips*¹⁷ von *Slack* im Jahre 1995 begannen Untersuchungen an Bi-Sb-Legierungen mit reduzierten Korngrößen. Die Verwendung polykristalliner Bi-Sb-Legierungen geht hauptsächlich auf *Martin-Lopez et al.* zurück, die durch mechanisches Legieren mikrokristalline $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Partikel herstellten.^{83,9} Die ZT-Werte von $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -Proben erreichen maximal 0,27 und die von $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Proben maximal 0,23 – jeweils bei 180 K und mit einer Partikelgröße zwischen 2 und 10 μm . Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von Bi-Sb-Nanostrukturen konzentriert sich hauptsächlich auf Nanodrähte und dünne Schichten. Trotz der Vielzahl an publizierten Synthesen zur Erzeugung von Nanodrähten existieren nur wenige Beschreibungen ihrer thermoelektrischen Eigenschaften. Die meisten dieser Untersuchungen wurden von *Lin, Rabin und Dresselhaus* durchgeführt und beschäftigen sich mit der elektrischen Leitfähigkeit und dem Seebeck-Koeffizienten.^{105,106} Entsprechendes gilt für die Untersuchungen an dünnen Filmen.¹⁰⁷

3. Bi_{1-x}Sb_x-Nanopartikel hergestellt durch Coreduktion der Metallchloride

Der in dieser Arbeit gewählte lösungsmittelchemische Ansatz zur Erzeugung von Nanopartikeln basiert auf den Arbeiten von *Schlecht et al.*¹⁰⁸ zur Erzeugung aktivierter Metalle in organischen Lösungsmitteln. Dabei werden verschiedene Metallsalze gleichzeitig in THF zu Nanopartikeln coreduziert. Bei anderen lösungsmittelchemischen Synthesemethoden zur Herstellung von Nanopartikeln kommen meist organische Liganden zum Einsatz, die ein Wachstum der Partikel über ein gewünschtes Maß hinaus verhindern und die Partikel stabilisieren. Je nach Reaktionsführung und verwendeten Liganden lassen sich monodisperse Partikel in vielen gewünschten Größen herstellen. Für thermoelektrische Materialien birgt diese Synthesevariante allerdings einen entscheidenden Nachteil. Durch die Verwendung der organischen Liganden, die auf die Oberfläche der Partikel binden, wird eine isolierende Schicht um die Partikel gebildet, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit in den meisten Fällen verhindert. Die Synthese über aktivierte Metalle kombiniert hingegen die Vorteile einer *Bottom-up*-Synthese – die Möglichkeit der Einflussnahme auf Partikelgröße und –form – mit denen einer Liganden-freien Synthese.

3.1. Einfluss der Konzentration

3.1.1. Strukturelle Eigenschaften

Die Röntgendiffraktogramme von coreduzierten Bi_{0,67}Sb_{0,33}-Partikeln sind in Abb. 3.1. dargestellt. Die einzelnen Proben wurden mit einer unterschiedlichen Konzentration an Edukten in der Ausgangslösung synthetisiert. Die Diffraktogramme bestätigen die Phasenreinheit der Produkte, da neben den Legierungsreflexen keine zusätzlichen Fremdreflexe gefunden werden. Die Reflexlagen zeigen jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung. Mit steigender Konzentration der Ausgangslösung werden die Reflexe zunächst zu höheren 2 θ -Werten verschoben. Bei einer Konzentration von 0,09 mol L⁻¹ erreichen die 2 θ -Werte ihr Maximum und bei höheren Konzentrationen verschieben sich die Reflexe wieder zu geringeren 2 θ -Werten. Dabei wird

mit $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ eine Übereinstimmung der Reflexlagen mit denen eines Einkristalls gefunden. Sowohl geringere als auch höhere Konzentrationen verschieben die Reflexlagen zu höheren Werten als sie ihrer Zusammensetzung nach haben müssten (vgl. Abb. 3.2.). Die Gitterkonstanten werden somit in Richtung des Wertes reinen Bismuts verschoben.

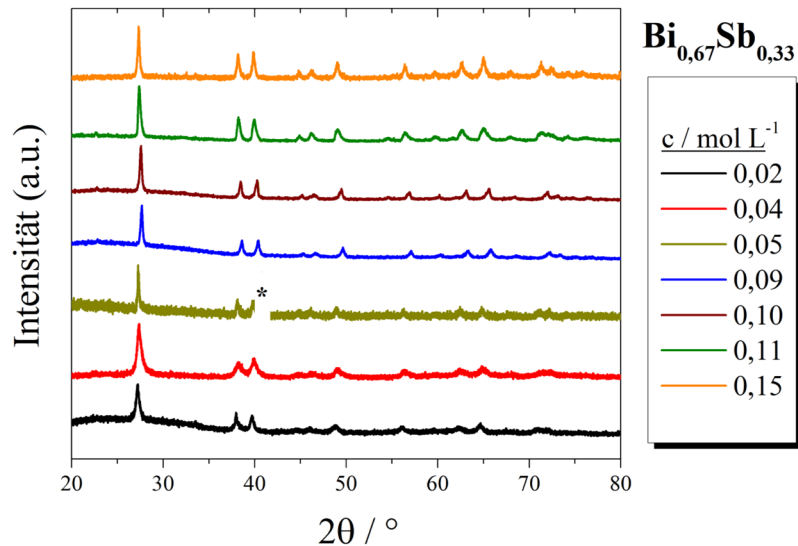


Abb. 3.1: Pulver-Diffraktogramme nanostrukturierter $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Partikel, hergestellt in verschiedenen konzentrierten Ausgangslösungen. (* ein gerätebedingter Fremdrefflex wurde entfernt)

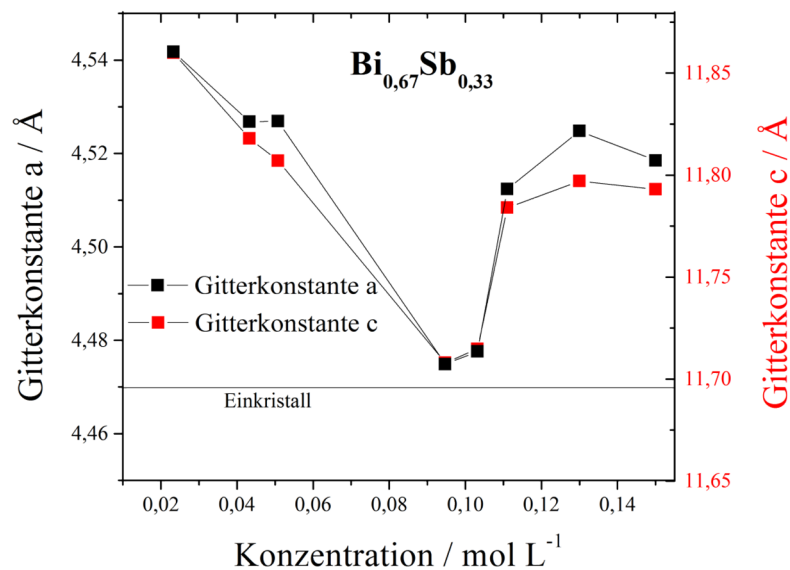


Abb. 3.2: Aus den Pulver-Diffraktogrammen berechnete Gitterkonstanten nanostrukturierter $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Partikel, hergestellt in verschiedenen konzentrierten Ausgangslösungen im Vergleich mit dem Wert eines Einkristalls.¹⁰⁹

Um zu prüfen, ob die Zusammensetzung der Proben trotz der Abweichung der Gitterkonstanten der Ausgangslösung entspricht, wurden über einen Bereich von mehreren μm^2 EDX-Messungen an einem Raster-Elektronenmikroskop durchgeführt. Die in Abb. 3.3. gezeigte REM-Aufnahme von $\text{Bi}_{0,50}\text{Sb}_{0,50}$ zeigt – ebenso wie alle weiteren untersuchten Proben – eine Übereinstimmung der Zusammensetzung der Ausgangslösung mit der Zusammensetzung der fertigen Probe.

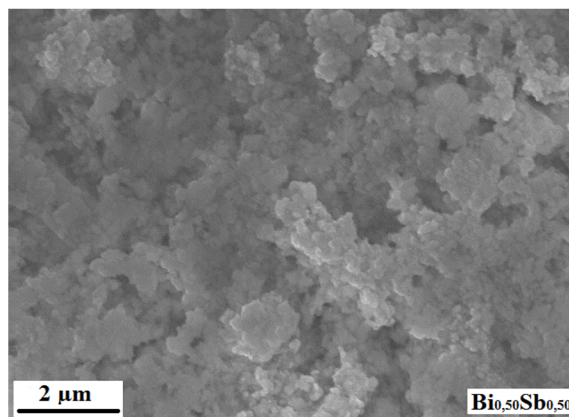


Abb. 3.3.: REM-Aufnahme einer $\text{Bi}_{0,50}\text{Sb}_{0,50}$ -Probe vor dem Pressen. Die Zusammensetzung nach EDX entspricht der Zusammensetzung der Ausgangslösung.

Die Ursache der Verschiebung der Reflexlagen und somit der Gitterkonstanten bei niedrigen Konzentrationen konnte anhand von TEM-Aufnahmen gefunden werden. Es wurden Proben, die bei einer Konzentration von $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt wurden, untersucht, da bei diesen Proben eine sehr große Abweichung der Gitterkonstanten von den Werten eines Einkristalls gefunden wurde. In Abb. 3.4. sind TEM-Aufnahmen der Proben $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ und $\text{Bi}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}$ sowie die zugehörigen EDX-Messungen abgebildet. Es zeigen sich jeweils große scharfkantige Partikel, deren Bismut-Gehalt wesentlich höher als der nominelle Gehalt ist (2 in Abb. 3.4.), kleine relativ runde Partikel mit einem relative hohen Antimon-Gehalt (3 in Abb. 3.4.) sowie Mischformen beider Partikelsorten (1 in Abb. 3.4.). Die Streukraft der bismutreichen Partikel ist auf Grund ihrer Größe höher als die der kleinen antimonreichen Partikel. Entsprechend liefern die bismutreichen Partikel mehr Intensität bei der Röntgendiffraktometrie und die Probe erscheint insgesamt Bismut-reicher als sie tatsächlich

ist. Die Reflexlagen und die Gitterkonstanten zeigen sich gegenüber den Werten einer homogenen Probe in Richtung reinen Bismuts verschoben.

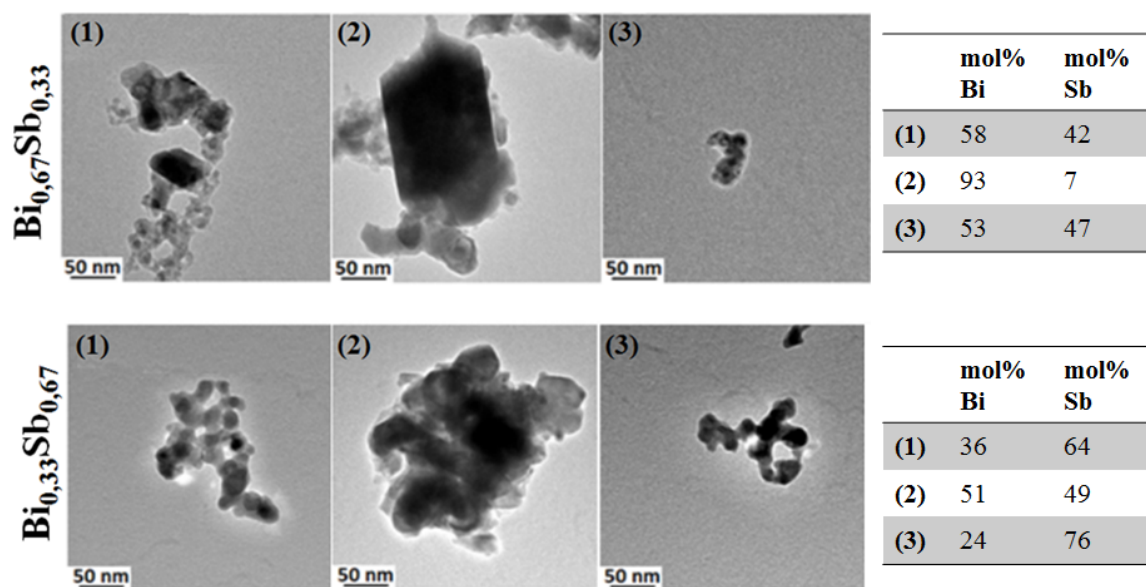


Abb. 3.4.: TEM-Aufnahmen und EDX-Messungen von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ (oben) und $\text{Bi}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}$ (unten).

Die Form der Reflexe bestätigt dies zusätzlich, da diese nicht der üblichen Lorenzform für Röntgenreflexe entspricht, sondern einen flacheren Abfall in Richtung hoher 2θ -Werte zeigt als Richtung niedriger 2θ -Werte (s. Abb. 3.5.). Das lässt darauf schließen, dass es sich bei dem Reflex um die Einhüllende zweier Reflexe handelt: ein Reflex mit geringer Halbwertbreite bei einem geringen 2θ -Wert, der aus den größeren bismutreichen Partikeln entsteht, und ein verbreiteter Reflex bei einem höheren 2θ -Wert, der aus den kleineren antimonreichen Partikeln resultiert (vgl. Abb. 3.6.). Ein entsprechendes Verhalten ist bei Proben, die bei einer Konzentration von $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ synthetisiert wurden nicht festzustellen.

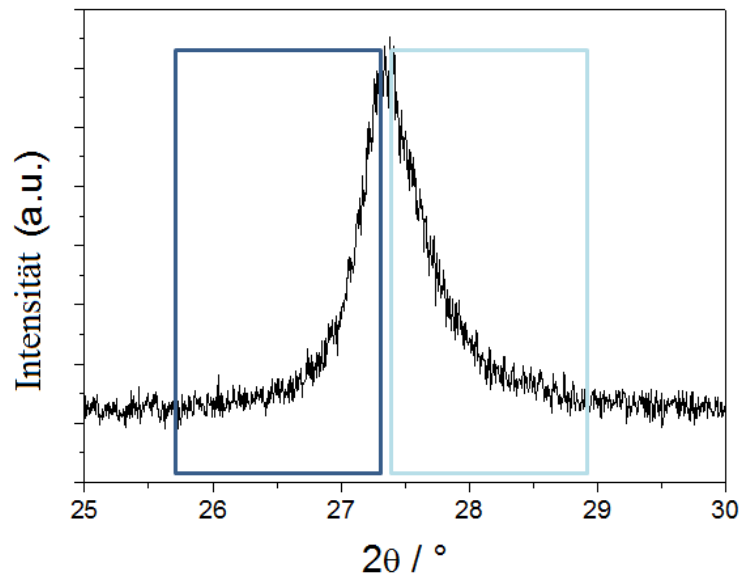


Abb. 3.5.: (012)-Reflex des Pulverdiffraktogramms von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt bei einer Konzentration von $0,04 \text{ mol L}^{-1}$.

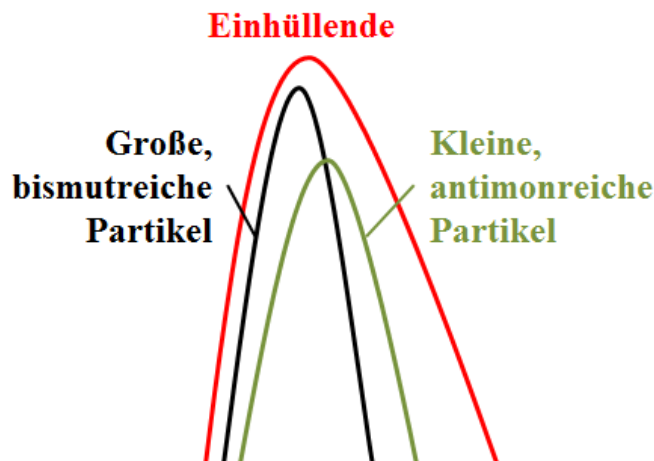


Abb. 3.6.: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Reflexform in Abb. 2.5. Der Effekt ist bewusst übertrieben dargestellt.

DSC-Messungen von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Proben, die bei einer Konzentration von $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt wurden, zeigen zudem mehrere Schmelzpunkte. Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass die Proben inhomogen sind und aus Partikeln verschiedener Zusammensetzung bestehen. Abb. 3.7. zeigt beispielhaft die DSC-Messung von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$.

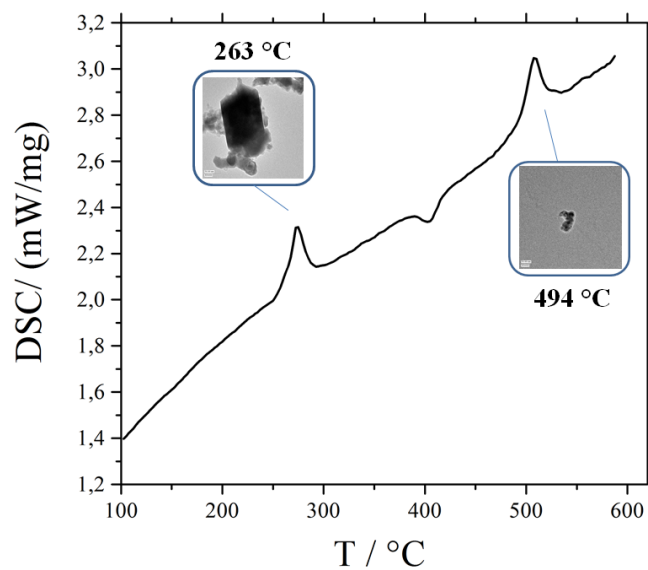


Abb. 3.7.: DSC-Messung von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt bei einer Konzentration von $0,04 \text{ mol L}^{-1}$.

Die durchschnittliche Kristallitgröße der coreduzierten Proben beträgt etwa 35 nm. Die Konzentration der Ausgangslösung zeigt dabei keinen systematischen Einfluss auf die Kristallitgröße der Proben (s. Abb. 3.8.).

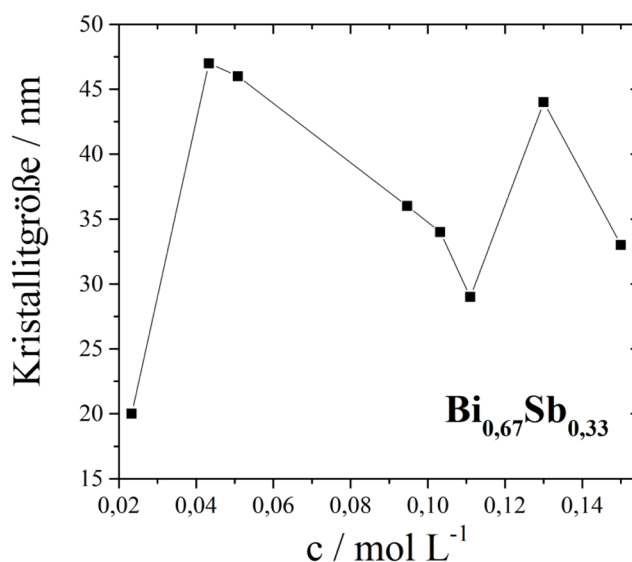


Abb. 3.8.: Kristallitgrößen von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben in Abhängigkeit von der Konzentration nach der Scherrerformel.¹¹⁰

3.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften

3.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von coreduzierten Bi_{0,67}Sb_{0,33}-Proben mit der Temperatur entspricht dem Verhalten eines Halbleiters. Die Leitfähigkeit steigt mit steigender Temperatur. Im Gegensatz zu Einkristallen, bei denen eine Legierung dieser Zusammensetzung ein Halbmetall ist,⁷⁷ zeigt coreduziertes Bi_{0,67}Sb_{0,33} halbleitendes Verhalten.

Die Homogenität der Proben hat einen deutlichen Einfluss auf deren elektrische Leitfähigkeit. Wie oben erläutert, erzeugt eine Konzentration der Ausgangslösung von 0,09 mol L⁻¹ homogene Proben. Bi_{0,67}Sb_{0,33}, das bei dieser Konzentration hergestellt wurde, zeigt eine viermal höhere elektrische Leitfähigkeit als bei 0,04 mol L⁻¹ hergestelltes Bi_{0,67}Sb_{0,33}. Die elektrische Leitfähigkeit aller coreduzierten Bi_{0,67}Sb_{0,33}-Proben liegt jedoch um zwei Größenordnungen unter den Werten einkristalliner Proben.⁹⁷ Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der Kombination aus erhöhter Ladungsträgerstreuung an den Korngrenzen und der lösungsmittelchemischen Synthese, bei der eine Adsorption von organischen Molekülen auf der Oberfläche der Partikel nicht vollständig vermieden werden kann.

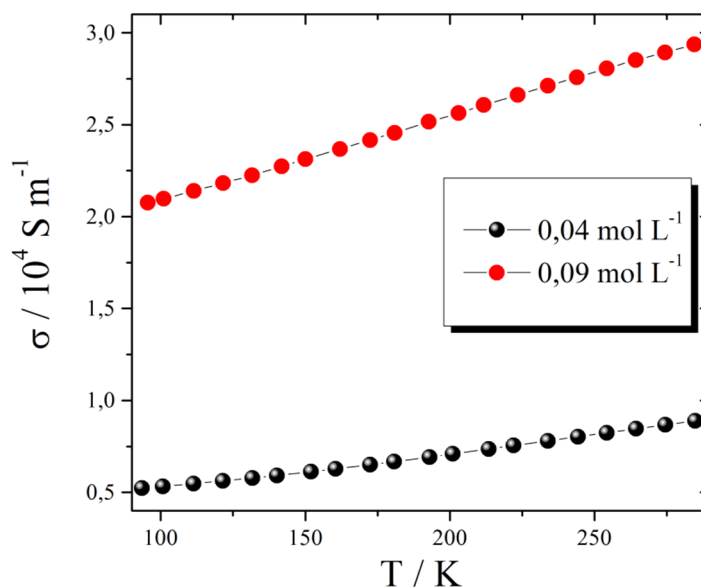


Abb. 3.9.: Elektrische Leitfähigkeit von Bi_{0,67}Sb_{0,33}-Proben, hergestellt bei verschiedenen Konzentration der Ausgangslösung in Abhängigkeit von der Temperatur.

3.1.2.2. Seebeck-Koeffizient

Der Seebeck-Koeffizient coreduzierter Proben zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung und somit von der Homogenität der Probe. Abb. 3.10. zeigt die Abhängigkeit am Beispiel von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben. Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten ist bei homogenen Proben am größten. Inhomogene Proben besitzen hingegen einen um bis zu 38% geringeren Wert. Bereits eine geringfügig inhomogene Probe erzeugt wesentlich schlechtere Seebeck-Koeffizienten als eine homogene Probe, wie beim Vergleich der bei $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ mit der bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellten Probe zu sehen ist. Die Gitterkonstanten beider Proben weichen nur um 0,3% voneinander ab, die Seebeck-Koeffizienten bereits um 18%.

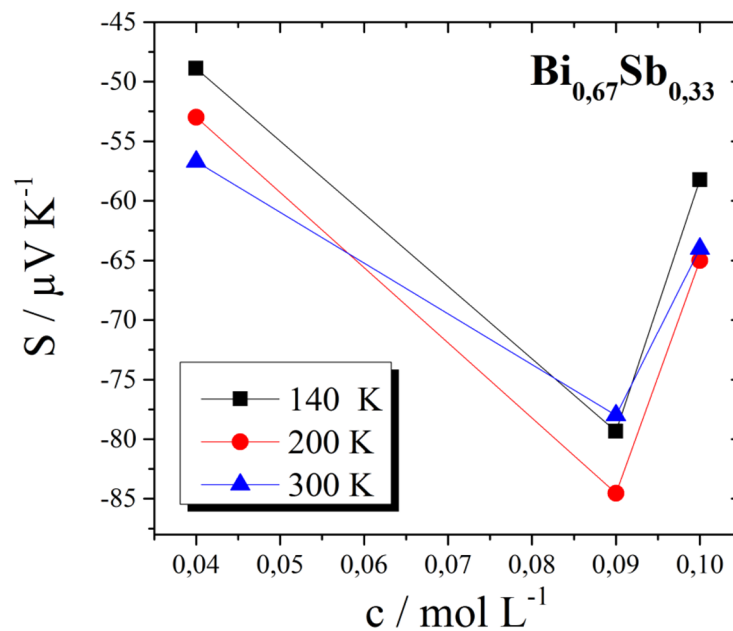


Abb. 3.10.: Seebeck-Koeffizienten von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung bei verschiedenen Temperaturen.

Der Vergleich mit einkristallinen Proben zeigt, dass coreduzierte $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Nanolegierungen, die bei einer Konzentration der Ausgangslösung von $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt wurden, vergleichbare bis bessere Seebeck-Koeffizienten liefern. Einkristalle besitzen Seebeck-Koeffizienten zwischen -60 und $-80 \mu\text{V K}^{-1}$, wobei die besten Seebeck-

Koeffizienten zwischen 100 und 150 K und parallel zur dreizähligen Drehachse erhalten werden.⁹⁷ Im Vergleich dazu ist der optimale Temperaturbereich aller Nanolegierungen zu höheren Temperaturen verschoben. Der in Abb. 3.11. dargestellte Temperaturverlauf der Seebeck-Koeffizienten zeigt mit steigender Inhomogenität der Probe eine Verschiebung des maximalen absoluten Wertes zu höheren Temperaturen. Während die bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ synthetisierte Probe ihren optimalen Temperaturbereich bei 200 K erreicht, liegt das Maximum der $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ -Probe um 240 K und das der $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ -Probe oberhalb 300 K.

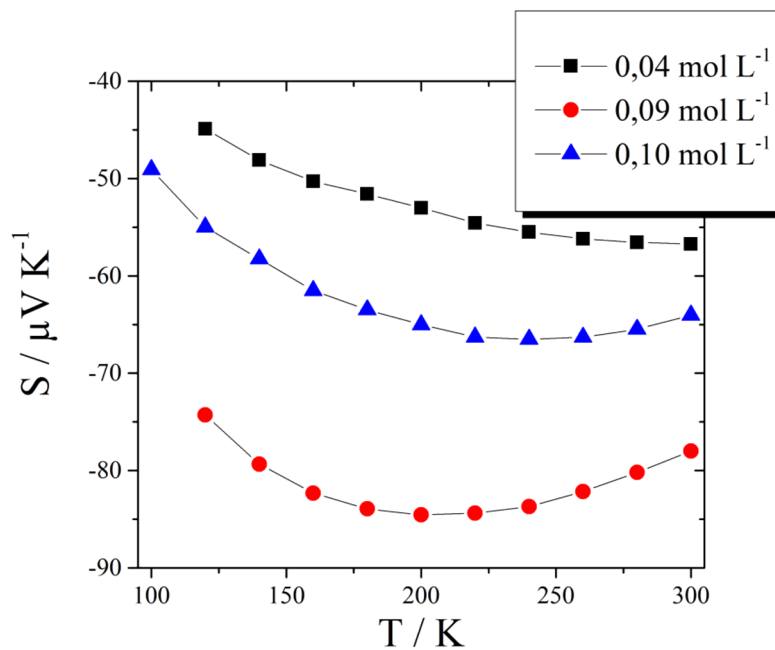


Abb. 3.11.: Seebeck-Koeffizienten von coreduzierten $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben, hergestellt bei verschiedenen Konzentration der Ausgangslösung, in Abhängigkeit von der Temperatur.

3.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit zeigt wie erwartet eine starke Abhängigkeit von der Homogenität der Probe. Durch das Vorhandensein von Partikeln mit unterschiedlicher Zusammensetzung innerhalb einer Probe treten erheblichen Massenunterschiede auf, die wiederum eine erhöhte Phononenstreuung verursachen. Inhomogene Proben haben daher eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu homogenen Proben.

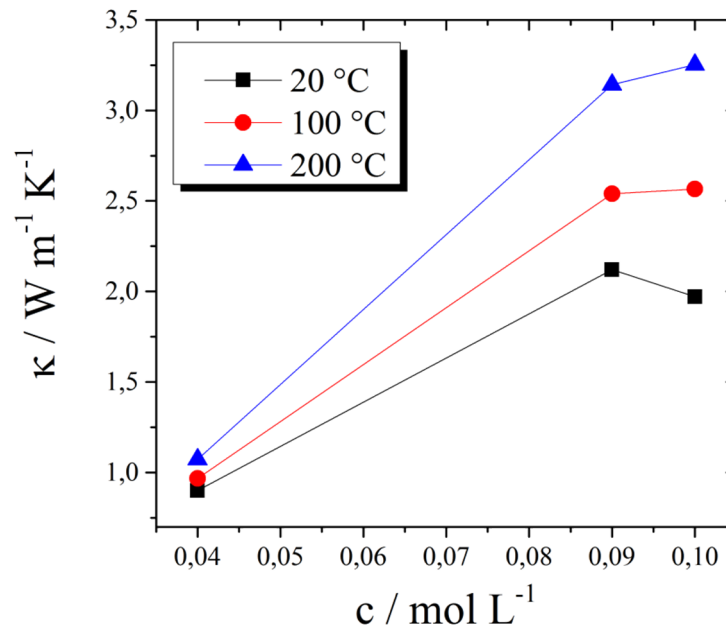


Abb. 3.12.: Wärmeleitfähigkeit coreduzierter $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben in Abhängigkeit von Konzentration der Ausgangslösung bei verschiedenen Temperaturen.

Insgesamt reduziert die Nanostrukturierung durch Coreduktion die Wärmeleitfähigkeit deutlich. Durch die verstärkte Phononenstreuung an den Korngrenzen werden die Werte von 4 - 4,5 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 300 K für einkristalline Proben⁹⁷ auf maximal 2,1 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 293 K für nanokristalline $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben gesenkt.

3.1.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Mit einem ZT -Wert von 0,025 liegt die bei einer Konzentration von 0,09 mol L^{-1} hergestellte Probe um 60% höher als die bei 0,04 mol L^{-1} hergestellte Probe. Trotz der bedeutend geringeren Wärmeleitfähigkeit der bei 0,04 mol L^{-1} hergestellten Probe können die ebenfalls stark reduzierte elektrische Leitfähigkeit und der betragsmäßig geringere Seebeck-Koeffizient nicht kompensiert werden.

Die thermoelektrische Gütezahl ZT coreduzierter $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben ist jedoch sehr gering im Vergleich zu einer entsprechenden einkristallinen Probe. Diese verfügt über einen ZT -Wert von 0,09 bei 300 K, sowohl parallel als auch entlang der dreizähligen Drehachse.⁹⁷ Ursache

für die geringeren Werte der coreduzierten Proben ist neben dem betragsmäßig geringeren Seebeck-Koeffizienten hauptsächlich die geringe elektrische Leitfähigkeit, die ihrerseits sowohl durch die Nanostrukturierung als auch die lösungsmittelchemische Synthese verursacht wird.

$c / \text{mol L}^{-1}$	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT
0,04	-57	8891	0,09	0,010
0,09	-78	29362	2,12	0,025

Tab. 3.1.: ZT -Werte und thermoelektrische Parameter coreduzierter Bi_{0,67}Sb_{0,33}-Proben hergestellt bei verschiedenen Konzentrationen der Ausgangslösung bei Raumtemperatur.

3.2. Einfluss der Zusammensetzung

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Um den Einfluss der Konzentration auf die Ergebnisse zu minimieren, wurden nur homogene Proben miteinander verglichen (also jene Proben, die bei einer Konzentration der Ausgangslösung von 0,09 mol L⁻¹ hergestellt wurden).

3.2.1. Strukturelle Eigenschaften

Die Reflexlagen der bei 0,09 mol L⁻¹ hergestellten Bi_{1-x}Sb_x-Legierungen zeigen mit steigendem Antimongehalt eine deutliche Verschiebung zu höheren 2 θ -Werten. Ursache hierfür ist die sukzessive Substitution von Bismutatomen durch Antimonatome. Da Antimonatome kleiner als Bismutatome sind, verkleinert sich die Elementarzelle mit steigendem Antimongehalt und die Röntgenreflexe verschieben sich entsprechend zu größeren Winkeln. Dabei folgt die Verkleinerung der Elementarzelle und damit der

Gitterkonstanten der Vegard'schen Regel für Mischkristalle, wie in Abb. 3.14. zu sehen ist. Es ist jedoch eine deutliche Streuung der Werte zu beobachten, was vermutlich dadurch verursacht wird, dass nicht alle Proben vollständig homogen sind.

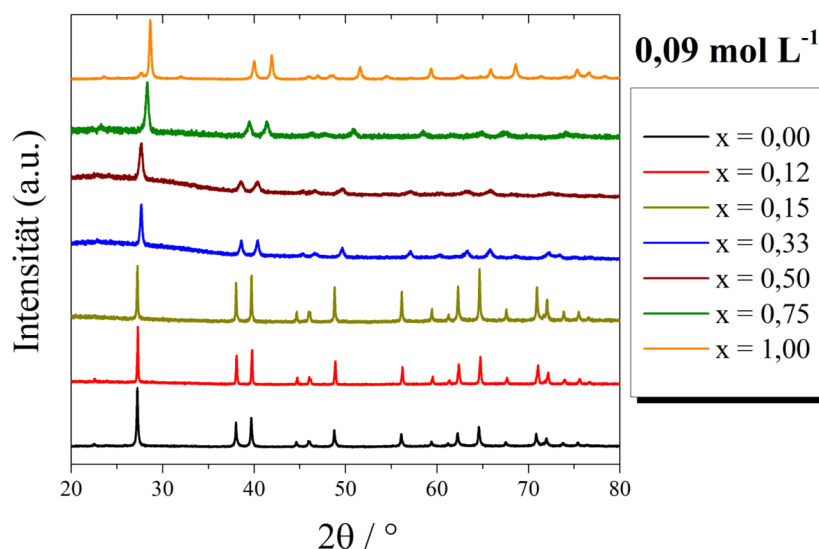


Abb. 3.13.: Pulver-Diffraktogramme verschiedener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen, hergestellt durch Coreduktion der Metallchloride.

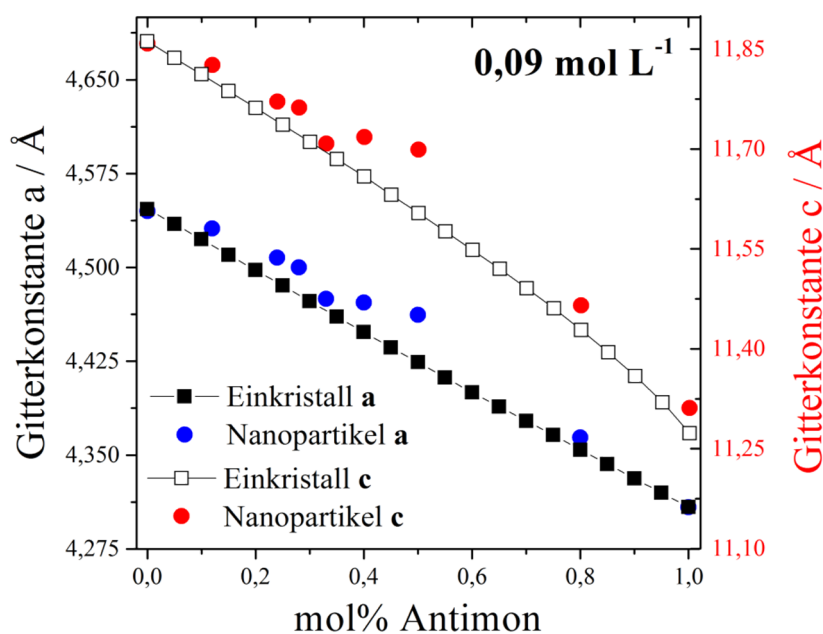


Abb. 3.14.: Gitterkonstanten a und c verschiedener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen, hergestellt durch Coreduktion, im Vergleich zu den Werten einkristalliner Proben.¹⁰⁹

Die Abweichung der Gitterkonstanten von den Werten einkristalliner Proben vergrößert sich mit steigender Inhomogenität der Proben, also mit sinkender Konzentration der Ausgangslösung, wie bereits in Abb. 3.2. am Beispiel von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ gezeigt wurde.

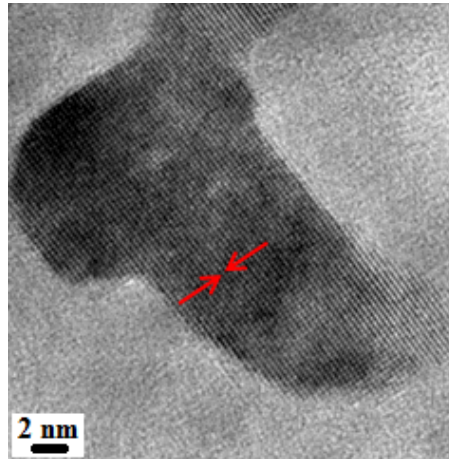


Abb. 3.15.: TEM-Aufnahme der (012)-Ebene eines Antimonnanopartikels. Die Netzebenenschar ist ein Nachweis für die Kristallinität der Probe.

Die mittleren Kristallitgrößen liegen bei etwa 50 nm und es deutet sich eine Verringerung der Kristallitgrößen mit steigendem Antimongehalt an.

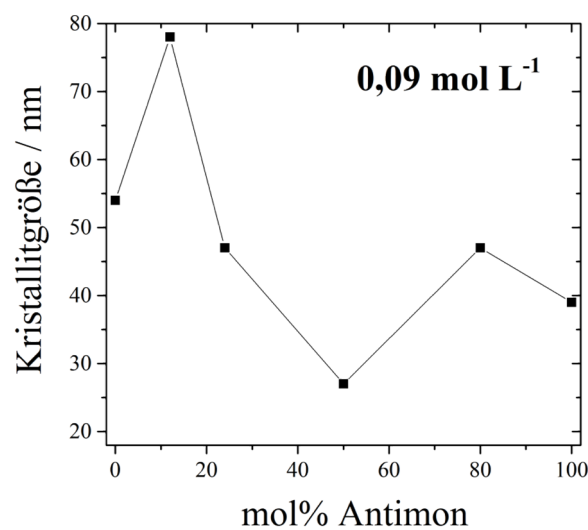


Abb. 3.16.: Kristallitgrößen verschiedener coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen hergestellt bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, nach der Scherrerformel.¹¹⁰

Anhand der TEM-Aufnahmen lassen sich nur schwer Unterschiede in der Partikelgröße feststellen, es fällt jedoch auf, dass die Partikelgrößenverteilung mit steigendem Antimongehalt schmaler wird. Während in den Proben mit 12 bzw. 24 mol% Antimon einzelne große Partikel zu erkennen sind, liegen in der reinen Antimonprobe nur etwa gleich große Partikel vor. Durch die Abwesenheit einzelner großer Partikel wird die mittlere Partikelgröße mit steigendem Antimongehalt reduziert.

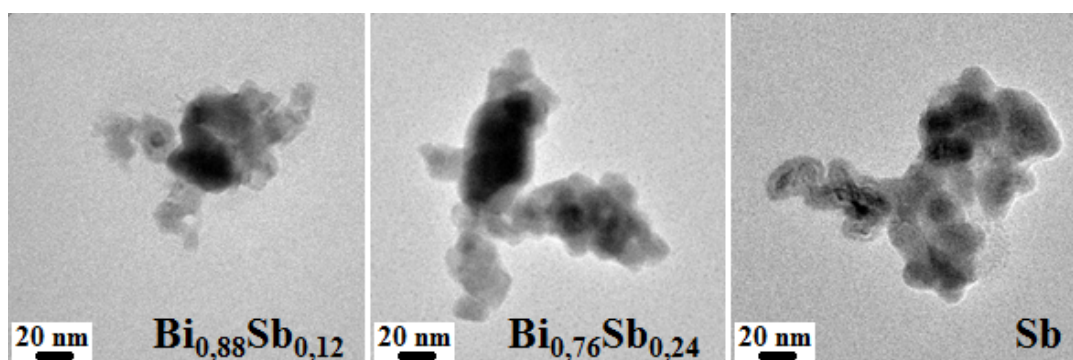


Abb. 3.17.: TEM-Aufnahmen verschiedener coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen hergestellt bei einer Konzentration der Ausgangslösung von $0,09 \text{ mol L}^{-1}$.

Die Kompaktierung der nanokristallinen Proben durch uniaxiales Pressen bei Raumtemperatur erzeugt relative Dichten von durchschnittlich 87% im Vergleich zu entsprechend zusammengesetzten Einkristallen.¹⁰⁹ Dieser Wert ist insgesamt relativ gering und zusätzlich schwanken die einzelnen Werte zwischen 73 und 96%, wobei tendenziell eine geringere Dichte bei Proben mit höherem Antimongehalt erhalten wird. Dieser Umstand verlangt eine genaue Betrachtung der thermoelektrischen Eigenschaften unter dem Gesichtspunkt der Dichte der jeweiligen Probe.

3.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Die Zusammensetzung der Legierung spielt eine entscheidende Rolle bei den thermoelektrischen Eigenschaften von Bi-Sb-Legierungen. Die Bandstruktur zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung und es existieren Übergänge zwischen Halbmetallen und Halbleitern in Abhängigkeit vom Antimongehalt. Die Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften einkristalliner Proben von der Zusammensetzung ist sehr gut untersucht und es zeigt sich eine optimale Zusammensetzung für thermoelektrische Anwendungen zwischen 12 und 15 mol% Antimon.^{75,97,104} Für mikrokristalline und nanostrukturierte Proben liegen keine Untersuchungen vor, in denen die Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Zusammensetzung über einen großen Zusammensetzungsbereich beschreiben werden. Es wird hauptsächlich der für Einkristalle thermoelektrische günstige Bereich zwischen 10 und 15 mol% Antimon untersucht. Darin zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zum Verhalten einkristalliner Proben.^{111,9} Für coreduzierte Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen werden daher ebenfalls Abweichungen vom Verhalten einkristalliner Legierungen erwartet.

3.2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Nanostrukturierte Verbindungen verfügen üblicherweise auf Grund der erhöhten Anzahl an Korngrenzen über eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit als entsprechende Volumenmaterialien. Obwohl dies nachteilig für gute thermoelektrische Eigenschaften ist, entscheidet letztendlich das Verhältnis, in dem Ladungsträger und Phononen an den Korngrenzen gestreut werden, über die Eignung von Nanostrukturen als thermoelektrische Materialien. Eine im Vergleich zu makroskopischen Proben leicht reduzierte elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig stark reduzierter Wärmeleitfähigkeit wird insgesamt zu verbesserten *ZT*-Werten führen.

Die elektrischen Leitfähigkeiten coreduzierter Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen sind mit Werten von durchschnittlich $1 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$ aus oben genanntem Grund zwei Größenordnungen geringer als die Leitfähigkeiten einkristalliner Legierungen.⁹⁷ Mit steigendem Antimongehalt sinkt die elektrische Leitfähigkeit zunächst, was auf eine Vergrößerung der Bandlücke und somit eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration hindeutet. Zwischen 12 und

15 mol% Antimon wird ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit und folglich ein Maximum der Bandlücke erreicht. In einkristallinen Legierungen findet sich die maximale Bandlücke ebenfalls bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$.⁷⁵ Bei weiterer Erhöhung des Antimongehalts auf 33 mol% steigt die elektrische Leitfähigkeit als Folge der Verringerung der Bandlücke wieder an. Bei einem Antimongehalt von 50 mol % wird jedoch ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit erreicht. Die Ursache hierfür ist vermutlich Dichte des Presslings. Im Falle von reinem Bismut und $\text{Bi}_{0,50}\text{Sb}_{0,50}$ beträgt die relative Dichte der Presslinge unter 80%. Diese geringen Dichten führen zu einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit, die nicht durch das eigentliche Probenmaterial verursacht wird. Die Zusammensetzungen Bi und $\text{Bi}_{0,50}\text{Sb}_{0,50}$ sollten jeweils über wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeiten verfügen, die geringen relativen Dichten wirken sich jedoch reduzierend auf die Werte aus.

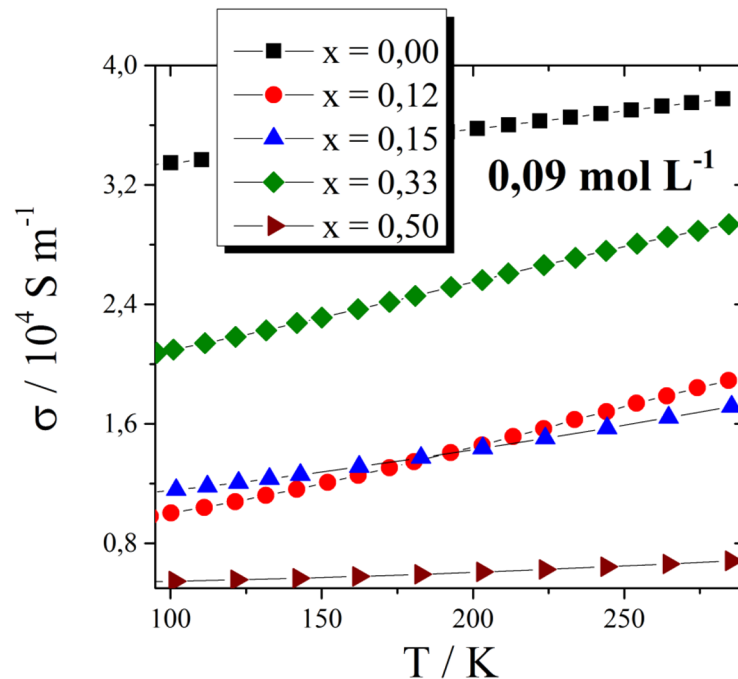


Abb. 3.18.: Elektrische Leitfähigkeit coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen hergestellt bei einer Konzentration der Ausgangslösung von $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein interessanter Effekt der Nanostrukturierung lässt sich jedoch trotz der Problematik der geringen Dichte sehr gut beobachten: für alle Zusammensetzungen wird ein Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur registriert. Dies zeigt, dass bereits reines Bismut eine Bandlücke besitzt, die auch bei einem Antimongehalt von 50 mol% noch vorhanden ist.

Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem einkristalliner Bi-Sb-Proben, die sowohl unter 7 mol%⁷⁴ als auch oberhalb 22 mol%⁷⁷ Antimon halbmimetallisches Verhalten aufweisen und sich nur zwischen diesen Grenzen halbleitend verhalten. Die Nanostrukturierung verursacht somit eine deutliche Änderung der Bandstruktur, die ihrerseits Halbmimetall-Halbleiter-Übergänge erzeugt. Ähnliches Verhalten wurde bereits in Nanodrähten¹⁰⁶ und dünnen Schichten¹¹² beobachtet, die Ausweitung des halbleitenden Bereichs reichte dabei von 3 bis 27 mol% Antimon in 65 nm dicken Drähten bzw. begann bei 3,5 mol% Antimon in dünnen Schichten. Die Größe der coreduzierten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Partikel von durchschnittlich 50 nm ist somit gering genug um Quanteneffekte hervorzurufen.

3.2.2.2. Seebeck-Koeffizient

Die Abhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen von der Temperatur ist in Abb. 3.19. dargestellt. Alle Koeffizienten weisen ein negatives Vorzeichen auf, was typisch für *n*-Halbleiter und intrinsische Halbleiter mit höherer Mobilität der Elektronen ist. Es zeigt sich zudem ein Maximum in der Temperaturabhängigkeit, was typisch für Halbleiter allgemein ist.¹¹² Halbmimetalle zeigen im Gegensatz dazu monotonen Temperaturverhalten. Die Temperatur, bei der die Seebeck-Koeffizienten ihr Maximum erreichen, variiert mit dem Antimongehalt. Mit Ausnahme der Probe mit 33 mol% Antimon liegt der optimale Temperaturbereich oberhalb 250 K. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem einkristalliner Legierungen, deren optimaler Temperaturbereich für einen hohen Seebeck-Koeffizienten halbleitender Zusammensetzungen bei unter 100 K liegt.⁹⁷

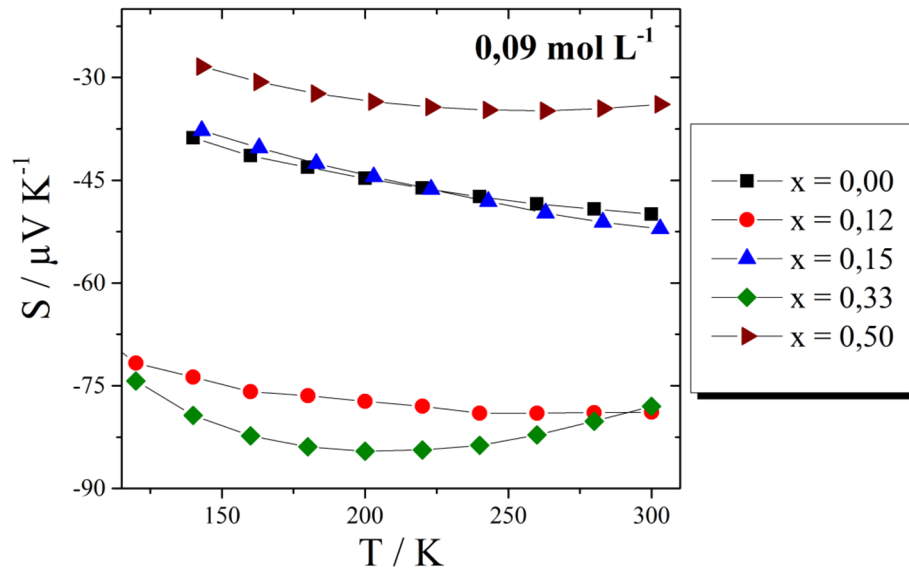


Abb. 3.19.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten verschiedener bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit vom Antimongehalt mit der Temperatur.

Die Seebeck-Koeffizienten zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung. Wie in Abb. 3.20. zu sehen, wird ein Maximum des Seebeck-Koeffizienten bei den Zusammensetzungen $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ und $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ gefunden, bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ ein lokales Minimum.

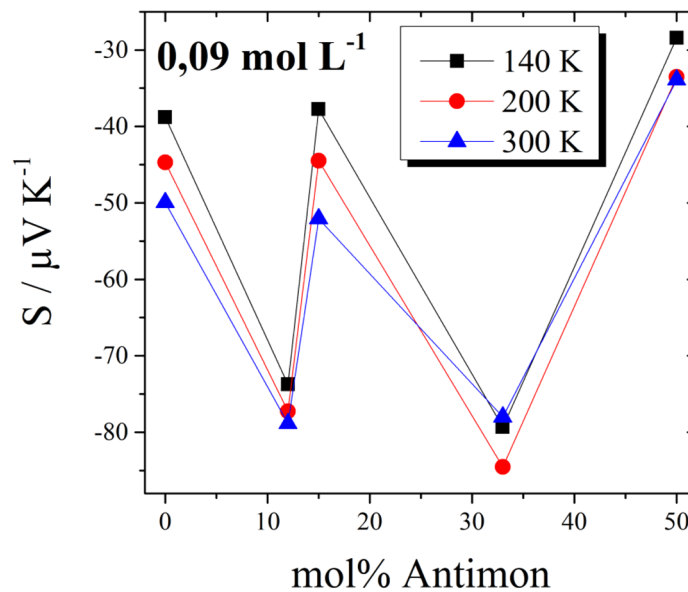


Abb. 3.20.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten verschiedener bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Temperatur.

3.2.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit coreduzierter Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung ist in Abb. 3.21. dargestellt. Die Grafik enthält zudem die relativen Dichten der jeweiligen Presslinge. Von den einzelnen thermoelektrischen Messgrößen ist die Wärmeleitfähigkeit jene, die die stärkste Abhängigkeit von der Dichte der Presslinge zeigt. Die Wärmeleitfähigkeit von Luft ist mit $0,0262 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ deutlich geringer als die halbleitender oder halbmetallischer Verbindungen.¹¹³ Da eine geringe Dichte der Presslinge einen hohen Anteil an im Pressling eingeschlossener Luft bedeutet, ist eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit die direkte Folge einer geringen Dichte. Wie bereits erwähnt lassen sich coreduzierte Bi-Sb-Legierungen nur schwer zu Presslingen mit hoher Dichte verarbeiten.

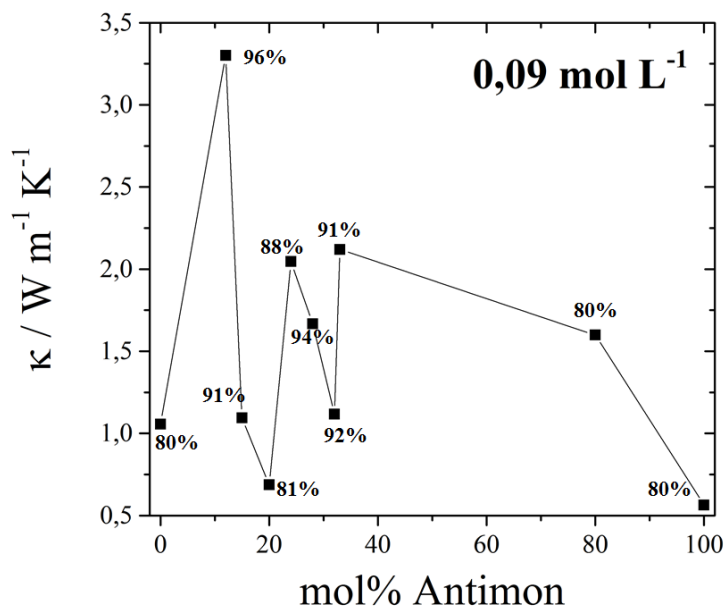


Abb. 3.21.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit verschiedener bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ coreduzierter Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei Raumtemperatur. Zu jeder Zusammensetzung sind die relativen Dichten der jeweiligen Presslinge angegeben.

Mit Ausnahme der Bi_{0,88}Sb_{0,12}-Probe weisen alle Probe sehr geringe Wärmeleitfähigkeiten auf. Dabei werden im Bereich zwischen 15 und 33 mol% Antimon trotz hoher relativer Dichten von bis zu 94% sehr geringe Werte um $1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erreicht. Einkristalline Legierungen dieser Zusammensetzung verfügen über deutlich höhere Werte von 4 und

$4,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.⁹⁷ Diese Reduktion auf ein Drittel der Werte einkristalliner Verbindungen kann nicht allein durch die geringere Dichte verursacht sein, sondern ist das Ergebnis der verstärkten Phononenstreuung. Die Nanostrukturierung durch Coreduktion wirkt sich folglich positiv auf die Wärmeleitfähigkeit für thermoelektrische Anwendungen aus. Im Falle der reinen Elemente muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die geringen Werte hauptsächlich durch die geringe Dichte der Presslinge verursacht werden. Die reinen Elemente verfügen über die höchsten Ladungsträgerkonzentrationen und sollten daher die höchste Wärmeleitfähigkeit besitzen. Des Weiteren treten in Reinstoffen keine Massenunterschiede innerhalb der Probe auf, weshalb die Phononenstreuung geringer sein sollte als in Legierungen.

3.2.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Die thermoelektrische Gütezahl ZT ist für coreduzierte $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen insgesamt sehr gering. Die Seebeck-Koeffizienten sind um bis zu 70% geringer als in einkristallinen Verbindungen und die elektrische Leitfähigkeit ist um zwei Größenordnungen reduziert. Eine systematische Abhängigkeit der ZT -Werte vom Antimongehalt kann nicht beobachtet werden. Dies liegt unter anderem daran, dass mit einem uniaxialen Pressvorgang bei Raumtemperatur oftmals nur sehr geringe Dichten erzeugt werden können. Zudem unterscheiden sich die Dichten für verschiedene Zusammensetzungen so stark, dass nicht mit Sicherheit der Antimongehalt für eine Veränderung des ZT -Wertes verantwortlich ist.

mol% Sb	Dichte / %	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ZT
0	80	-50	37746	1,056	0,026
12	96	-79	18891	3,301	0,017
15	91	-52	17152	1,095	0,013
33	91	-78	29362	2,12	0,025
50	73	-78	6825	0,4481	0,005

Tab. 3.2.: ZT -Werte, thermoelektrische Parameter und Dichte der Presslinge verschiedener coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Proben bei Raumtemperatur.

Die Wärmeleitfähigkeit zeigt zwar insgesamt deutlich reduzierte Werte, allerdings kann diese die negativen Effekte auf die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu einkristallinen Materialien nicht kompensieren. Die Presslinge sind weiterhin sehr brüchig, sodass eine spätere Verwendung in einem thermoelektrischen Modul unwahrscheinlich ist.

4. **$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel hergestellt durch mechanisches Legieren in einer Kugelmühle**

Das mechanische Legieren mittels einer Kugelmühle bietet einige wesentliche Vorteile gegenüber dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren der Coreduktion. Durch die einfache Reaktionsführung, die Möglichkeit die reinen Elemente als Ausgangsmaterial zu verwenden und den geringen Aufarbeitungsaufwand nach der Synthese lässt sich das Verfahren leichter auf eine großtechnische Produktion übertragen. Die Synthese ist vergleichsweise kostengünstig und es kann ein hoher Produktdurchsatz erreicht werden. Der Nachteil der Methode ist eine geringe Einflussmöglichkeit auf die Partikelform und die Partikelgröße im Vergleich zu lösungsmittelchemischen Ansätzen. Andererseits bilden organische Lösungsmittel eine isolierende Schicht auf der Partikeloberfläche, die nur schwer zu entfernen ist und sich negativ auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt. Die Synthese mittels einer Kugelmühle stellt eines von sehr wenigen Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln dar, bei dem auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet werden kann.

Grundprinzip des Kugelmahlens ist die Zerkleinerung des Ausgangsmaterials mit Hilfe von Kugeln in einem sich drehenden Mahlbecher.⁴⁹ Die Zerkleinerung erfolgt durch mechanischen Druck, der zwischen zwei Kugeln oder zwischen einer Kugel und der Becherwand auf das Ausgangsmaterial ausgeübt wird. Dabei wird das pulverförmige Edukt zunächst verdichtet und es kommt zur Agglomeration der Partikel, was zu einem Anstieg der mittleren Partikelgröße führt. Erst in der zweiten Phase des Mahlens werden die durch die Verdichtung gehärteten Partikel zerkleinert. Es erfolgen Brüche auf Grund von Strukturdefekten. Die wichtigsten Parameter beim Mahlen mittels einer Kugelmühle sind die Mahldauer, die Mahlgeschwindigkeit und die Menge der eingesetzten Mahlkugeln. Alle drei Parameter bestimmen den Energieeintrag in das Material und damit den Grad der

Zerkleinerung. Die Mahldauer muss so gewählt werden, dass die anfängliche Phase der Agglomeration überschritten ist und sich ein Gleichgewicht zwischen Verdichten und Zerkleinern eingestellt hat. Die Mahlgeschwindigkeit muss hoch genug sein um nicht nur eine Rollbewegung der Kugeln zu erzeugen (Kaskadenbewegung), sondern eine sog. Kataraktbewegung in Gang zu setzen.¹¹⁴ Dabei werden die Kugeln angehoben und Zerkleinern das Material, wenn sie anschließend wieder hinunter fallen. Eine zu hohe Geschwindigkeit kann allerdings auch dazu führen, dass die Kugeln auf Grund einer zu hohen Fliehkraft an die Becherwand gedrückt werden und kein Mahlvorgang mehr stattfinden kann. Diese kritische Drehzahl muss in jedem Fall unterschritten werden. Zudem muss das Mahlwerkzeug dem verwendeten Material angepasst werden. Die Mooshärte des Mahlwerkzeugs muss größer sein als die der Edukte und des Produkts um eine Kontamination des Produkts mit dem Material des Werkzeugs zu vermeiden. Sowohl Bismut als auch Antimon weisen eine geringe Mohs-Härte von 2,5 bzw. 3¹¹⁵ auf. Beide Elemente lassen sich unter Verwendung von Mahlwerkzeug aus Edelstahl legieren und zerkleinern.

4.1. Einfluss der Zusammensetzung

4.1.1. Strukturelle Eigenschaften

Die Röntgendiffraktogramme verschiedener kugelgemahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen sind in Abb. 4.1. dargestellt. Alle Diffraktogramme zeigen eine durch die Nanostrukturierung bedingte Verbreiterung der Reflexe und es existieren keine Fremdphasen. Die Reflexe zeigen mit steigendem Antimongehalt eine Verschiebung zu höheren 2θ -Werten. Dies deutet eine Verkleinerung der Elementarzelle durch die zunehmende Substitution von Bismut mit dem kleineren Atom Antimon hin.

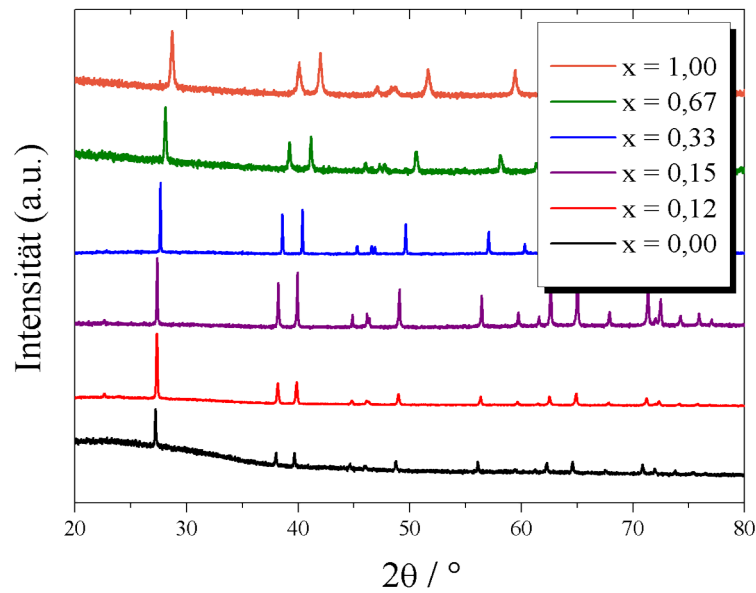


Abb. 4.1.: Röntgendiffraktogramme verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen.

Dies wird ebenfalls durch die Gitterkonstanten der verschiedenen Legierungszusammensetzungen bestätigt (s. Abb. 4.2.). Die Gitterkonstanten nehmen mit steigendem Antimongehalt linear ab. Dabei folgt die Verringerung der Gitterkonstanten der Vegard'schen Regel für Mischkristalle.¹¹⁶

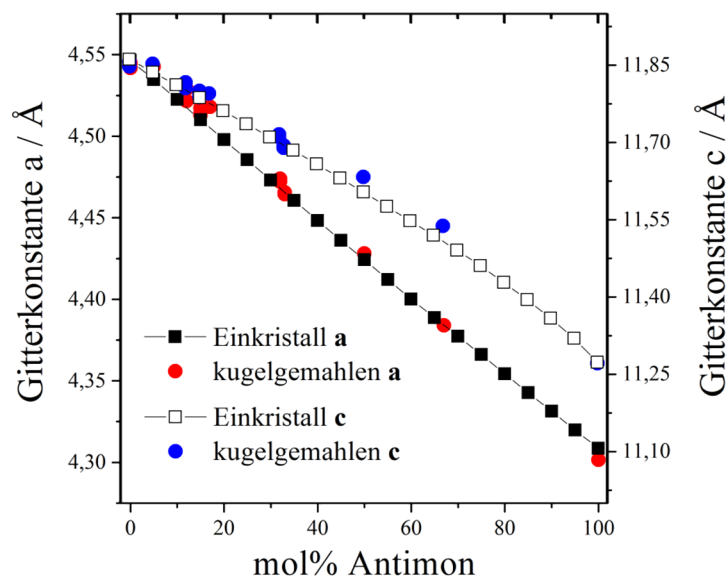


Abb. 4.2.: Aus den Diffraktogrammen berechnete Gitterkonstanten a und c verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel im Vergleich mit den Werten einkristalliner Legierungen.¹⁰⁹

Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen Legierungen zeigen eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 70 nm. Die Form der Partikel ist sehr unterschiedlich und es sind vorwiegend kantige Strukturen vorhanden. Zudem neigen die Partikel zur Agglomeration mit Aggregaten einer durchschnittlichen Größe von mehreren hundert Nanometern. Die Größenverteilung innerhalb der einzelnen Proben zeigt eine erhebliche Dispersion mit einzelnen Partikeln von 40 bis 120 nm Größe.

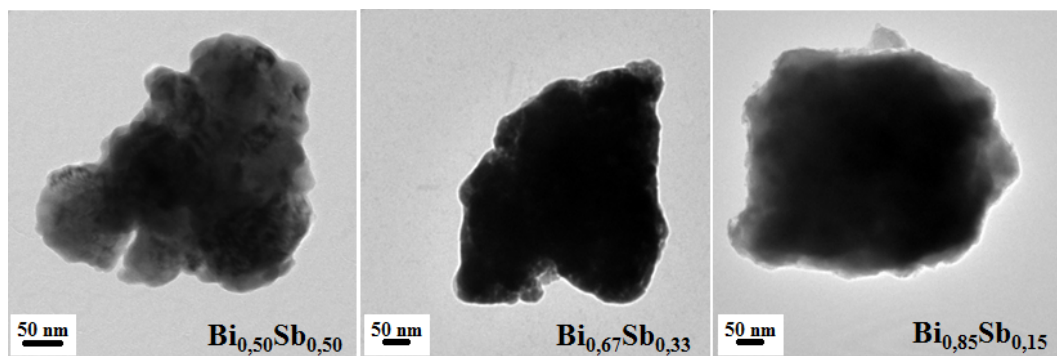


Abb. 4.3.: TEM-Aufnahmen verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Partikel.

Die mittlere Größe der Partikel verschiedener Legierungszusammensetzungen zeigt eine leichte Abnahme mit steigendem Antimongehalt. Die Ursache hierfür ist vermutlich die geringere Härte des Ausgangsmaterials Antimon im Vergleich zu Bismut. Dies führt bei gleichen Mahlbedingungen zur Erzeugung kleinerer Partikel je höher der Anteil an Antimon ist. Die Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Antimongehalt der Proben ist in Abb. 4.4. dargestellt. Die Bestimmung der Kristallitgrößen erfolgte nach der Scherrerformel.¹¹⁰

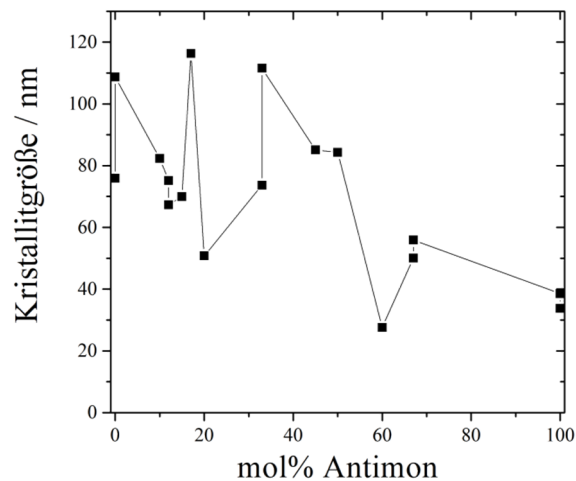


Abb. 4.4.: Kristallitgrößen verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Partikel nach der Scherrerformel.¹¹⁰

Im Rahmen der Bachelorarbeit von E. Güneş konnte gezeigt werden, dass weder eine Veränderung der Mahldauer, der Mahlgeschwindigkeit noch der Menge an verwendeten Mahlkugeln eine gezielte Einstellung der Partikelgröße möglich machte.¹¹⁷ Das Hauptproblem bildete dabei die breite Partikelgrößenverteilung, die eine Untersuchung des Effektes einer bestimmten Partikelgröße mit dieser Synthesemethode unmöglich machte.

Hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) zeigen die einzelnen Atomlagen des Materials. Dies macht die hohe Kristallinität der Partikel deutlich. Zudem wird die Kristallinität des Materials durch Elektronen-Beugungsbilder bestätigt.

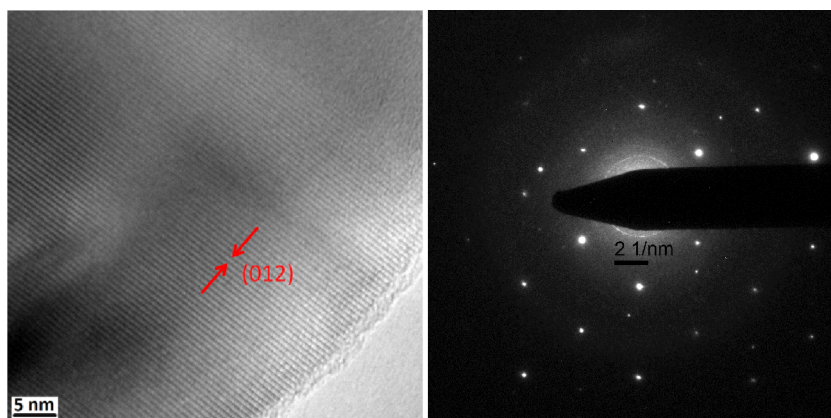


Abb. 4.5.: HRTEM-Aufnahme und Elektronenbeugung von $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$. Die abgebildete Netzebenenschar gehört zur (012)-Ebene des Materials.

Alle Tabletten, die durch uniaxiales Pressen der kugelmahlenen Pulver erzeugt wurden, weisen eine relative Dichte zwischen 90 und 98% der Dichte eines in der Zusammensetzung entsprechenden Einkristalls auf.¹⁰⁹ Dabei zeigt die Dichte keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben. Tabletten mit einem Antimongehalt von unter 50 mol% weisen jedoch eine deutlich höhere mechanische Stabilität auf als Tabletten mit einem höheren Antimongehalt.

4.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften

4.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrischen Eigenschaften von Bi-Sb-Legierungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Antimongehalt. Reines makroskopisches Bismut ist ein Halbmetall mit geringer Bandüberlappung. Der halbmimetallische Charakter dominiert den gesamten Zusammensetzungsbereich der makroskopischen BiSb-Legierungen und nur zwischen 7 und 22 mol% Antimon tritt halbleitendes Verhalten mit einer geringen Bandlücke von maximal 30 meV auf.^{74,77} Für verschiedene Bismut- und BiSb-Nanostrukturen wurde ein von den makroskopischen Proben abweichendes Verhalten nachgewiesen. In dünnen Bismutfilmen^{118,119} oder in Bismutnanodrähten¹⁰⁶ konnte ein Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter beobachtet werden, wenn die Schichtdicke bzw. der Durchmesser des Drahtes einen bestimmten Wert unterschritten. Diese Werte betrugen ~28 nm für dünne Filme und ~50 nm für Nanodrähte. Wie in Abb. 4.6. zu sehen, zeigen kugelmahlene Bismut-Nanopartikel ebenfalls halbleitendes Verhalten, erkennbar durch einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Die Größe dieser Nanopartikel beträgt durchschnittlich 70 nm, was somit gering genug ist, um einen Halbmetall-Halbleiter-Übergang hervorzurufen.

Auch in Bi-Sb-Legierungen treten im Zuge einer Nanostrukturierung Halbmetall-Halbleiter-Übergänge auf. In verschiedenen Publikationen wurde von einer Ausweitung des halbleitenden Bereichs in dünnen Filmen und Nanodrähten berichtet. Dünne Filme zeigen bereits bei einem Antimongehalt von 5,1% und sogar 3,5% halbleitendes Verhalten.¹¹² Nanodrähte mit einem Durchmesser von 65 nm verhalten sich im Bereich von 3 bis 27 mol% Antimon halbleitend.¹⁰⁶ Kugelmahlene Bi-Sb-Legierungen zeigen nur einen Übergang

zwischen Halbleiter und Halbmetall. Durch den bereits in reinem Bismut auftretenden größeninduzierten Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter existieren keine halbmetallischen Legierungen bei einem geringen Antimongehalt. Der einzige zusammensetzungsbedingte Übergang erfolgt bei einem Antimongehalt von 50 mol%. Alle Legierungen mit weniger als 50 mol% Antimon sind Halbleiter, Legierungen mit einem Antimongehalt ab 50 mol% Halbmetalle. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist für halbleitende und für halbmetallische Zusammensetzungen in Abb. 4.7. dargestellt. Im Vergleich zu *bulk*-Legierungen ist der Halbleiter-Halbmetall-Übergang zusätzlich zu einem deutlich höheren Antimongehalt verschoben.

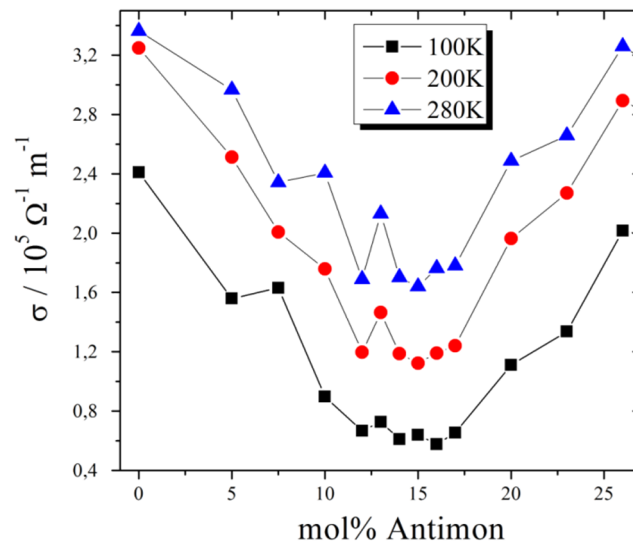


Abb. 4.6.: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener kugelgemahlener Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei drei verschiedenen Temperaturen.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung werden die geringsten Werte der elektrischen Leitfähigkeit bei einem Antimongehalt zwischen 12 und 17 mol% gefunden. Die Werte in diesem Bereich ähneln sich sehr stark. Die niedrige elektrische Leitfähigkeit deutet auf eine maximale Bandlücke in diesem Zusammensetzungsbereich hin. Im Zuge einer Diplomarbeit wurden die Bandlücken kugelgemahlener Proben am I. Physikalischen Institut von C. Will bestimmt.⁷⁰ Die Ergebnisse sind in den Abb. 4.8. und 4.9. dargestellt.

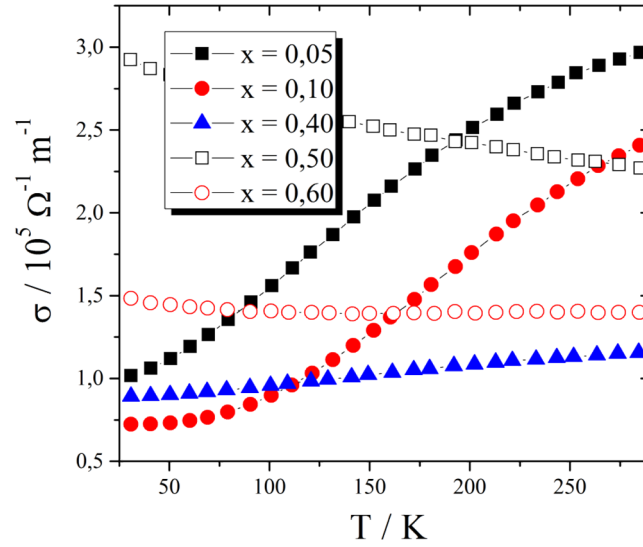


Abb. 4.7.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit vom Antimongehalt mit der Temperatur.

$x / \%$	0	5	10	12	13	14
E_{g0} / meV	$9,3 \pm 0,4$	$20 \pm 0,4$	$35 \pm 1,3$	$37,3 \pm 0,8$	$41,6 \pm 1,6$	$41,5 \pm 1,8$
$x / \%$	15	17	20	23	26	40
E_{g0} / meV	$41,4 \pm 2,4$	$39 \pm 1,2$	$24,5 \pm 1,0$	$20,6 \pm 0,4$	$14,9 \pm 1,0$	$7,2 \pm 0,6$

Abb. 4.8.: Die effektiven thermischen Bandlücken verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen berechnet aus den elektrischen Widerständen.⁷⁰

Die Abhängigkeit der Bandlücken von der Zusammensetzung der Legierung stimmt qualitativ mit dem Verlauf in *bulk*-Proben überein. Die maximale Bandlücke wird zwischen 12 und 15 mol% Antimon erhalten. Die Größe der Bandlücke ist in nanokristallinen Proben jedoch deutlich erhöht. Während einkristalline Legierungen eine maximale Bandlücke von etwa 20 meV aufweisen, steigt die Größe der Bandlücke in nanokristallinen Proben auf 41,6 meV. Dabei werden nur minimale Unterschiede von 0,2 meV zwischen den Zusammensetzungen $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$, $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$ und $\text{Bi}_{0,86}\text{Sb}_{0,14}$ gefunden.

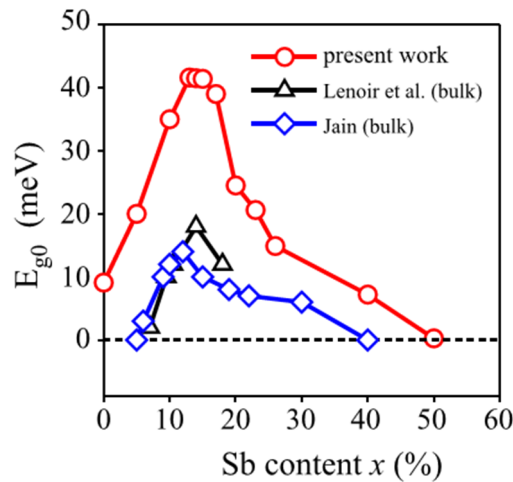


Abb. 4.9.: Die effektiven thermischen Bandlücken verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung¹²⁰ verglichen mit den Literaturwerten einkristalliner Proben.^{75, 121}

4.1.2.2. Seebeck-Koeffizient

Die Messung der Seebeck-Koeffizienten kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 4.10. zu sehen. Legierungen mit einem Antimongehalt ≥ 67 mol% besitzen positive Seebeck-Koeffizienten, Legierungen mit einem niedrigeren Antimongehalt negative. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch in einkristallinen Legierungen nachgewiesen.¹⁰⁴ Positive Werte werden für p -Halbleiter erhalten und negative entsprechend für n -Halbleiter. In $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen tragen sowohl Elektronen als auch Löcher zum Ladungstransport bei. Welche Ladungsträger überwiegen, hängt wesentlich von der Zusammensetzung der Legierung ab. In jedem Fall kann aus dem Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten nicht darauf geschlossen werden, dass nur eine Sorte Ladungsträger vorliegt. Alle Transportphänomene in diesen Materialien resultieren aus dem Transport in mindestens zwei verschiedenen Bändern.¹²² Im Rahmen der Diplomarbeit von C. Will wurde sogar ein Drei-Bänder-Modell zur Beschreibung der Transporteigenschaften vorgeschlagen.^{70,120} Die Ursache für die positiven Seebeck-Koeffizienten ist eine im Vergleich zur Mobilität der Elektronen erhöhte Mobilität der Löcher. Negative Seebeck-Koeffizienten treten in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen entsprechend bei höherer Mobilität der Elektronen auf.

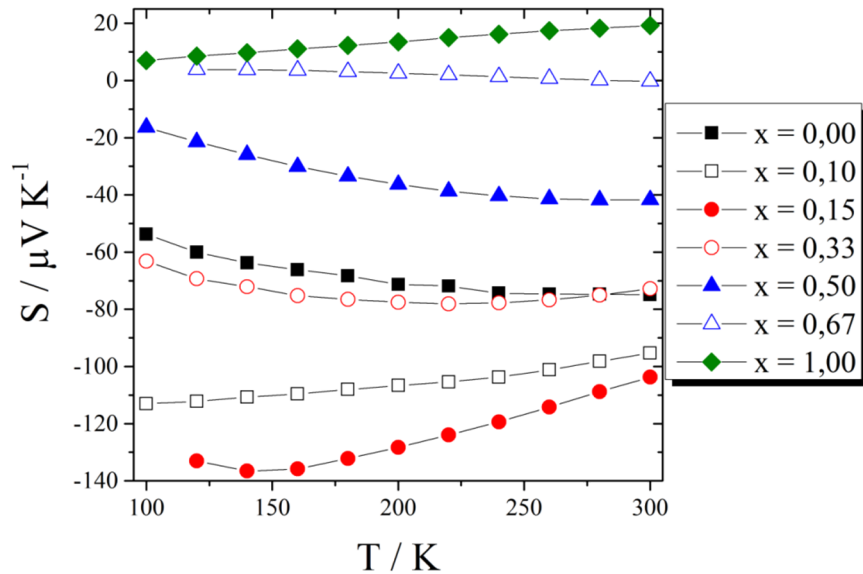


Abb. 4.10.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit vom Antimongehalt mit der Temperatur.

Für Proben mit einem positiven Seebeck-Koeffizienten wurde eine wesentlich schwächere Abhängigkeit der Werte von der Zusammensetzung gefunden als für Proben mit negativem Koeffizienten. Die maximalen positiven Seebeck-Koeffizienten betragen $20 \mu\text{V K}^{-1}$, woraus sich schließen lässt, dass im System Bi-Sb keine für thermoelektrische Anwendungen geeignete Zusammensetzung mit *p*-leitendem Verhalten existiert. Ebenso zeigen Proben mit einem Antimongehalt $\geq 67 \text{ mol}\%$ monotonen Temperaturverlauf, was typisch für Halbmetalle ist. Proben mit einem geringeren Antimongehalt zeigen ein Maximum im Temperaturverlauf, was hingegen typisch für Halbleiter ist.¹¹²

Die Abhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten von der Zusammensetzung der Legierung ist für drei verschiedene Temperaturen in Abb. 4.11. dargestellt. Im Zusammensetzungsbereich zwischen 12 und 17 mol% Antimon werden die betragsmäßig größten Werte erhalten. Gute Seebeck-Koeffizienten verlangen eine niedrige Ladungsträgerkonzentration und da in diesem Bereich auch die maximale Bandlücke gefunden wurde, passen die Messungen der Seebeck-Koeffizienten sehr gut zu den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.

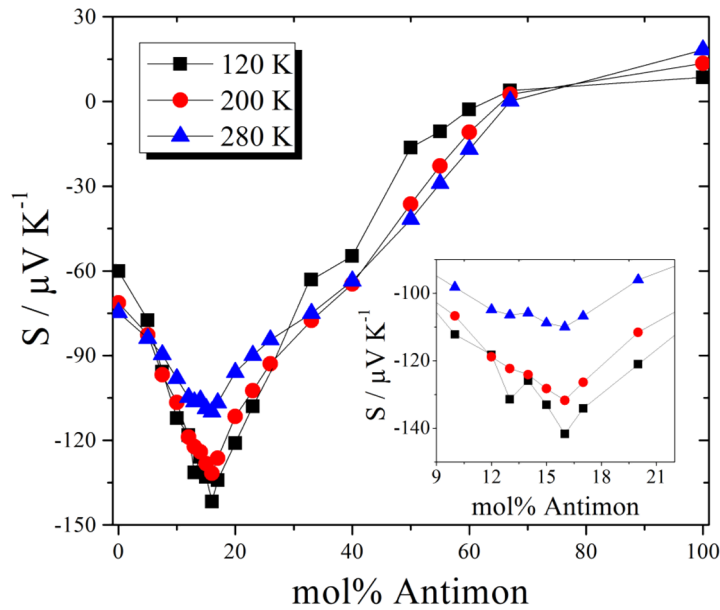


Abb. 4.11.: Abhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten kugelgemahlener Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen von der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen.

Das Maximum des Betrags des Seebeck-Koeffizienten wird bei allen Temperaturen bei einem Antimongehalt von 16 mol% erhalten. Mit einem Wert von $145 \mu\text{V K}^{-1}$ bei einer Temperatur von 120 K liegt die nanokristalline Probe leicht über dem Wert einer ähnlichen einkristallinen Probe entlang der dreizähligen Drehachse ($137 \mu\text{V K}^{-1}$, 12 mol% Sb).⁸ Es wurden allerdings auch wesentlich niedrigere Seebeck-Koeffizienten von $109 \mu\text{V K}^{-1}$ für einkristalline Bi_{0,84}Sb_{0,16} entlang der dreizähligen Drehachse publiziert.¹²³

4.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit nanostrukturierter Bi_{1-x}Sb_x-Legierungen sollte im Vergleich zu der Wärmeleitfähigkeit entsprechender einkristalliner bzw. mikrokristalliner Proben durch die erhöhte Phononenstreuung an den Korngrenzen deutlich verringert sein. Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Partikelgröße wurde bereits für mikrokristalline Bi_{1-x}Sb_x-Proben beschrieben¹¹¹ und es sollte sich eine weitere Verringerung für nanostrukturierte Legierungen erreichen lassen. In Tab. 4.1. sind die Wärmeleitfähigkeiten einer kugelgemahlenden Bi_{0,90}Sb_{0,10}-Nanolegierung mit den entsprechenden Literaturwerten einer einkristallinen¹²¹ und einer mikrokristallinen¹²⁴ Legierung verglichen. Es zeigt sich eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Partikelgröße.

	Einkristallin	Mikrokristallin 300 – 500 μm	Nanokristallin 90 nm
Wärmeleitfähigkeit bei RT / $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	5 ^a /6 ^b	3,68	3,5

Tab. 4.1.: Wärmeleitfähigkeit von einkristallinen¹²¹ (a) parallel, b) senkrecht zur dreizähligen Drehachse gemessen), mikrokristallinen¹²⁴ und kugelmahlenen $\text{Bi}_{0,90}\text{Sb}_{0,10}$ -Legierungen bei Raumtemperatur.

Neben dem Einfluss der Partikelgröße spielt die Zusammensetzung der Legierung eine wesentliche Rolle für die Höhe der thermischen Leitfähigkeit. Legierungen weisen generell eine geringere Wärmeleitfähigkeit auf als die Metalle aus denen sie bestehen. Ursache hierfür ist eine erhöhte Phononenstreuung, die ihrerseits von Massefluktuationen innerhalb der Legierung hervorgerufen werden. Je unregelmäßiger die Massen innerhalb der Legierung verteilt sind, desto höher ist die Phononenstreuung. Es sollte daher über den gesamten Zusammensetzungsbereich der Bi-Sb-Legierungen ein Minimum der Wärmeleitfähigkeit existieren.

In Abb. 4.12. ist die Wärmeleitfähigkeit kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen in Abhängigkeit vom Antimongehalt bei Raumtemperatur aufgetragen. Es zeigt sich ein deutliches Maximum der Wärmeleitfähigkeit bei reinem Bismut, gefolgt von einem sehr steilen Abfall der Werte mit steigendem Antimongehalt. Im Zusammensetzungsbereich zwischen 14 und 23 mol% Antimon wird ein lokales Minimum mit Werten bis zu $2,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beobachtet. Um 30 mol% Antimon existiert ein lokales Maximum und hin zu reinem Antimon wird abermals ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Antimongehalt registriert.

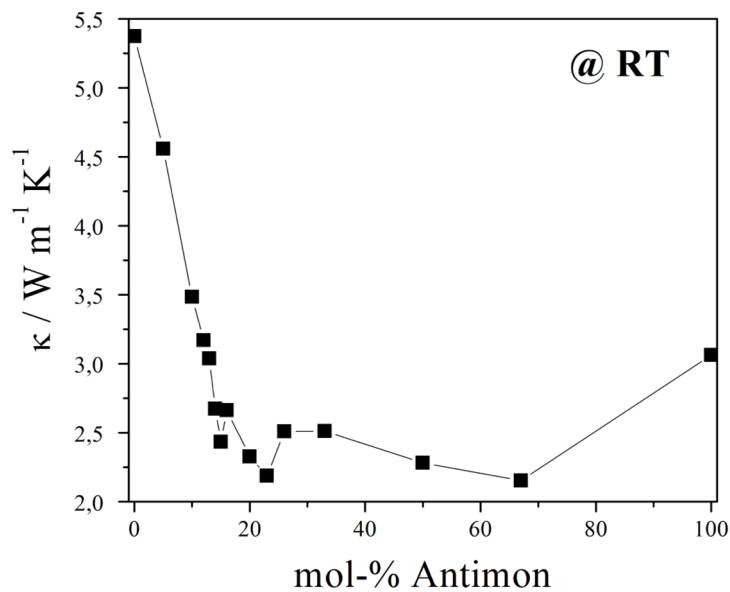


Abb. 4.12.: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener kugelgemahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen von der Zusammensetzung bei Raumtemperatur.

Der beobachtete Verlauf der Wärmeleitfähigkeit mit der Zusammensetzung lässt sich wie folgt erklären: die beiden reinen Elemente besitzen eine hohe Wärmeleitfähigkeit, da in beiden Elementen keine Masseunterschiede innerhalb der Probe existieren, die Phononenstreuung verursachen würden. Der Wert reinen Bismuts liegt auf Grund der höheren Ladungsträgerkonzentration oberhalb des Wertes reinen Antimons. Beginnt man nun die beiden reinen Elemente zu Legieren, also reinem Bismut kleine Teile Antimon hinzuzufügen und umgekehrt, sinken die Werte der Wärmeleitfähigkeit auf Grund der durch die Massenunterschiede innerhalb der Legierung hervorgerufenen Phononenstreuung. Je stärker die reinen Elemente legiert werden, desto größer ist der Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit. Erreicht man nun einen Punkt, an dem in der Probe immer abwechselnd Bismut und Antimon vorliegen, ist die Probe geordnet und die Phononenstreuung wird wieder reduziert. An diesem Punkt tritt ein lokales Maximum der Wärmeleitfähigkeit auf. Im Falle kugelgemahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen findet sich diese Maximum bei etwa 30 mol% Antimon.

In Abb. 4.13. ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur dargestellt. Es zeigt sich eine Erhöhung der Werte mit steigender Temperatur. Die Kurven der einzelnen Proben verlaufen weitgehend parallel.

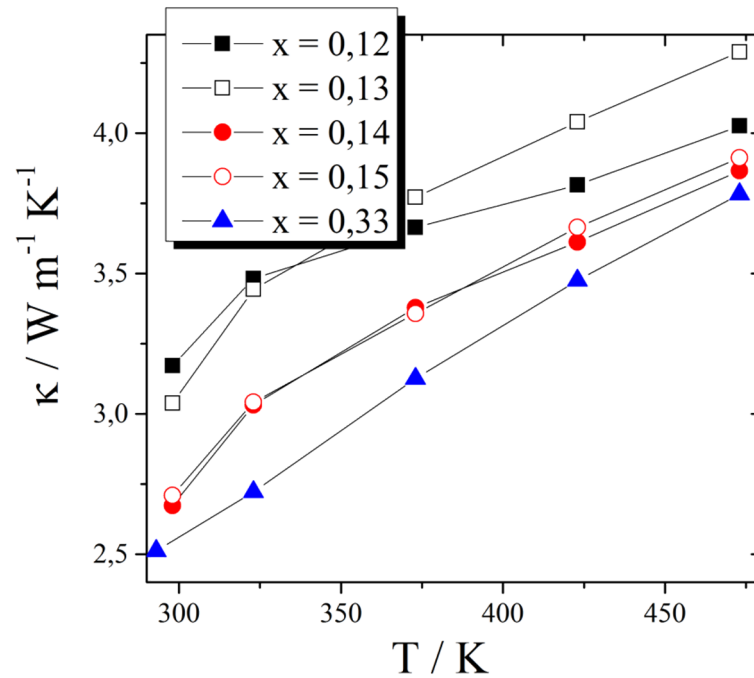


Abb. 4.13.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit vom Antimongehalt mit der Temperatur.

4.1.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Aus den oben aufgeführten Parametern wurde nach Gl. 1 die thermoelektrische Gütezahl ZT berechnet. Wie bereits in Kapitel 3 ist die Abhängigkeit der ZT -Werte von der Zusammensetzung bei Raumtemperatur dargestellt (Abb. 4.14.). Es zeigt sich ein deutliches Maximum im halbleitenden Bereich, genauer gesagt im Bereich der maximalen Bandlücke. Für die Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$ wurde ein ZT -Wert von 0,25 bei Raumtemperatur erhalten. Im Bereich zwischen 10 und 15 mol% Antimon werden im Mittel Werte von 0,19 erhalten. Der halbmimetallische Bereich des Systems Bi-Sb (Antimongehalt größer 50 mol%) weist auf Grund der sehr niedrigen Seebeck-Koeffizienten nur geringe ZT -Werte von unter 0,03 bei Raumtemperatur auf.

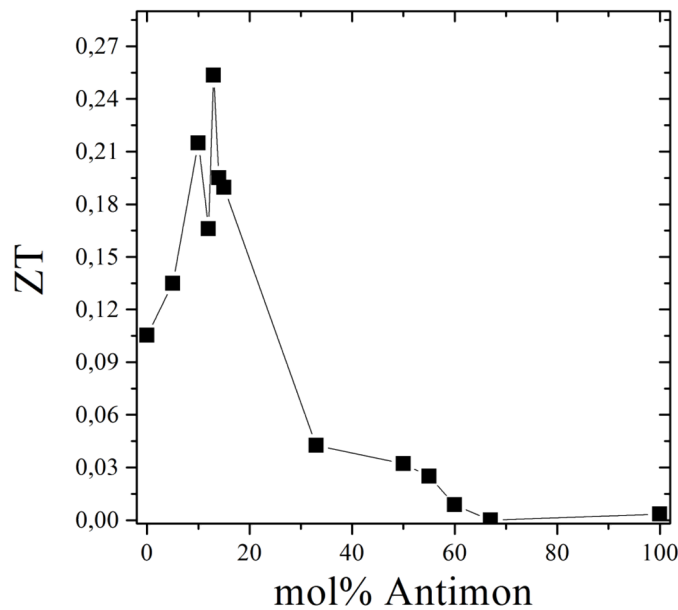


Abb. 4.14.: Thermoelektrische Gütezahl ZT verschiedener kugelgemahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei Raumtemperatur.

Im Vergleich mit einkristallinen und mikrokristallinen Proben zeigt sich, dass die ZT -Werte kugelgemahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in der gleichen Größenordnung liegen. Für einkristalline $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Proben wurden Werte zwischen $0,24^{121}$ und $0,3^{97}$ bei 300 K veröffentlicht. Mikrokristallines, uniaxial gepresstes $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ erreicht einen ZT -Wert von $0,27^{83}$ bei 300 K und ebenfalls durch mechanisches Legieren hergestelltes mikrokristallines $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ einen Wert von 0,06 nach 20stündigem Mahlen.¹²⁵ Hier konnte durch die Erhöhung der Mahldauer auf 50 h jedoch eine deutliche Steigerung der ZT -Werte auf 0,25 bei 300 K erhalten werden (vgl. Kap. 4.3.1.). Dieser Wert entspricht denen nanokristalliner Proben, jedoch mit dem Nachteil einer um das 1,5fache erhöhten Synthesedauer. Insgesamt lässt sich festhalten, dass zwar keine Steigerung der ZT -Werte durch die Nanostrukturierung erhalten wurde, die Werte jedoch mit denen einkristalliner und mikrokristalliner Proben vergleichbar sind. Auf Grund der schnelleren und kostengünstigeren Synthese ist die Verwendung kugelgemahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen durchaus vorzuziehen. Zudem ist der limitierende Faktor bei kugelgemahlenden Nanolegierungen die elektrische Leitfähigkeit, die deutlich unter der Leitfähigkeit größerer Strukturen liegt. Durch eine Optimierung der Pressbedingungen kann diese noch erhöht werden, sodass bei vergleichbaren Seebeck-Koeffizienten und deutlich reduzierter Wärmeleitfähigkeit insgesamt höhere ZT -Werte als bei Einkristallen und mikrokristallinen Proben möglich sind.

Die Abhängigkeit der ZT -Werte von der Temperatur zeigt einen weiteren Vorteil nanostrukturierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen gegenüber mikrokristallinen oder einkristallinen Legierungen. Wie in Abb. 4.15. zu sehen ist, erreichen die kugelmahlenen Nanolegierungen ihren maximalen ZT -Wert bei einer Temperatur von 280 K (unter Umständen sogar darüber). Mikrokristalline Legierungen zeigen hingegen ihre maximalen ZT -Werte bei 240 – 260 K⁸³ und einkristalline Proben bei 120 K.⁸ Die Nanostrukturierung verursacht eine Verschiebung des maximalen ZT -Wertes zu höheren Temperaturen und erlaubt somit die Verwendung von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen bei Raumtemperatur.

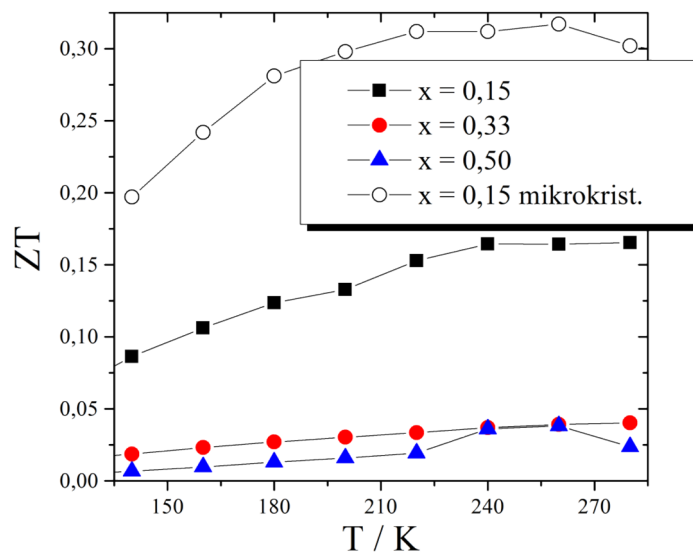


Abb. 4.15.: Thermoelektrische Gütezahl ZT verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur verglichen mit einer mikrokristallinen Probe.⁸³

4.2. Versuche zur weiteren Steigerung des ZT -Wertes kugelmahlener Proben

4.2.1. Steigerung der Mahldauer

Ausgehend von den Ergebnissen von *Cadavid et al.*¹²⁵ wurde die Mahldauer kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen von 20 auf 50 Stunden gesteigert. *Cadavid et al.* führten Versuche an mikrokristallinen $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Proben durch und konnten eine erhebliche Steigerung der ZT -Werte bei einer Erhöhung der Mahldauer auf 50 h beobachten. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.16. gezeigt. Die Verbesserung der ZT -Werte beruht dabei auf einer Verringerung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit um jeweils bis zu 25%, bei gleichzeitiger Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten (um bis zu 110% bei 290 K). Die Autoren machen allerdings keine Aussage über die Partikelgrößen ihrer Proben oder über die Mahlgeschwindigkeit während der Synthese.

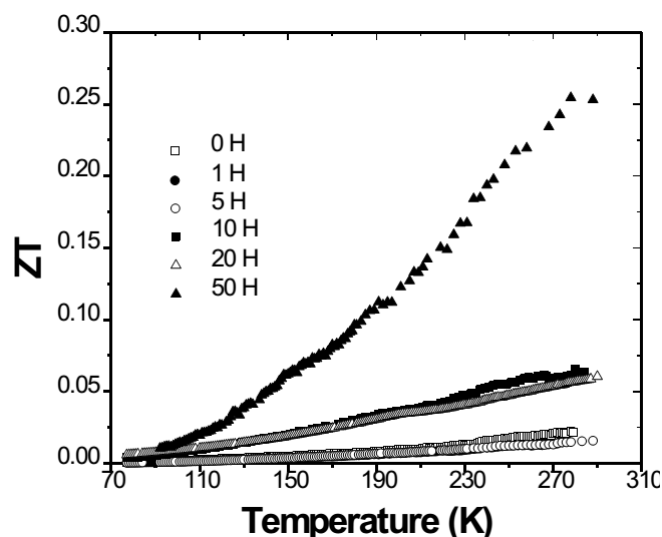


Abb. 4.16.: ZT -Werte verschiedener mikrokristalliner $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Proben in Abhängigkeit von der Mahldauer.¹²⁵

Die Erhöhung der Mahldauer zeigt keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von kugelmagemaltem $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$. Die Werte nach 20 h und 50 h Mahldauer stimmen weitgehend überein. Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ zeigt jedoch einen deutlichen Anstieg bei der Erhöhung der Mahldauer auf 50 h. Die Verbesserung beträgt bereits 20% bei 100 K und steigt auf 45% bei 300 K gegenüber einer Mahldauer von 20 h.

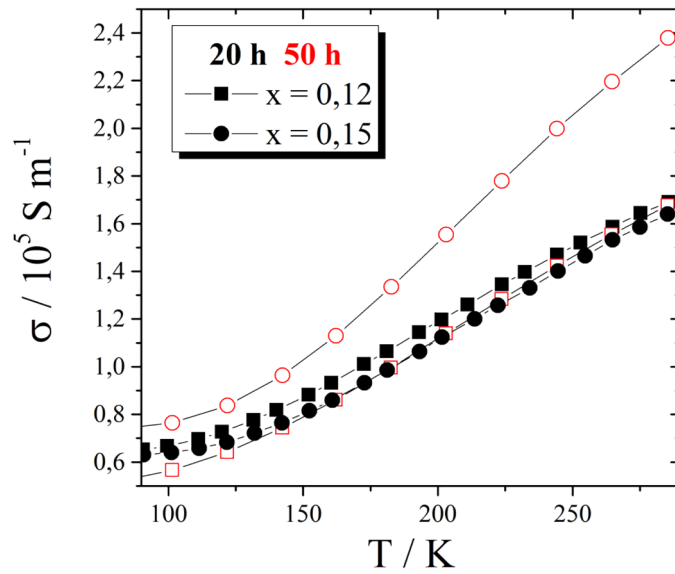


Abb. 4.17.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Für die Seebeck-Koeffizienten ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Unterschiede durch die Veränderung der Mahldauer sind in der $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Probe verschwindend gering. Im Falle von $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ werden nach 50 h Mahldauer höhere Beträge des Seebeck-Koeffizienten erhalten. Die Verbesserung durch die erhöhte Mahldauer beträgt allerdings lediglich 4% bei 300 K.

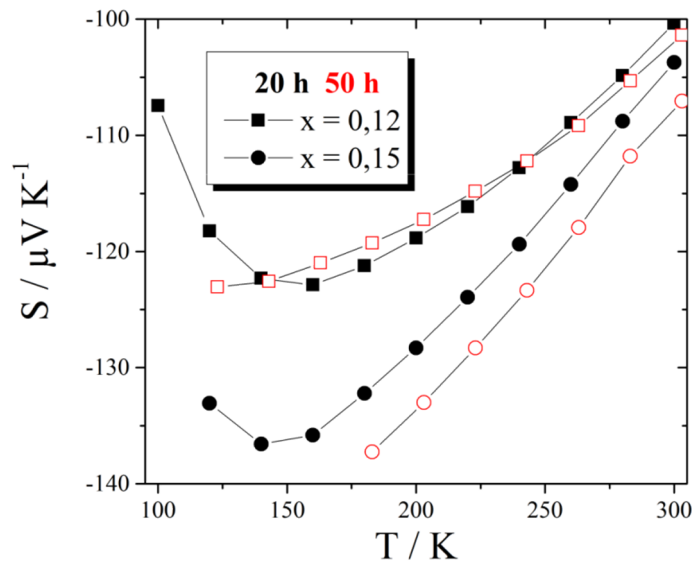


Abb. 4.18.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Die Wärmeleitfähigkeit sollte die deutlichste Abhängigkeit von der Mahldauer zeigen, da über die Mahldauer die Partikelgröße bestimmt wird. Anhand der Reflexbreite der Röntgendiffraktogramme wird eine erhöhte Partikelgröße nach einer Mahldauer von 50 h gefunden. Die durchschnittliche Partikelgröße beider Zusammensetzungen ändert sich von etwa 60 nm nach 20 h auf 110 nm nach 50 h. Entsprechend sollte die Wärmeleitfähigkeit durch eine Erhöhung der Mahldauer steigen. Bei der Zusammensetzung Bi_{0,85}Sb_{0,15} lässt sich diese Erhöhung sehr deutlich beobachten. Die Wärmeleitfähigkeit steigt bei einer Mahldauer von 50 h um durchschnittlich 35% gegenüber einer Mahldauer von 20 h. Im Falle von Bi_{0,88}Sb_{0,12} wird eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit erst oberhalb 350 K beobachtet und mit 5% fällt sie zudem nur gering aus.

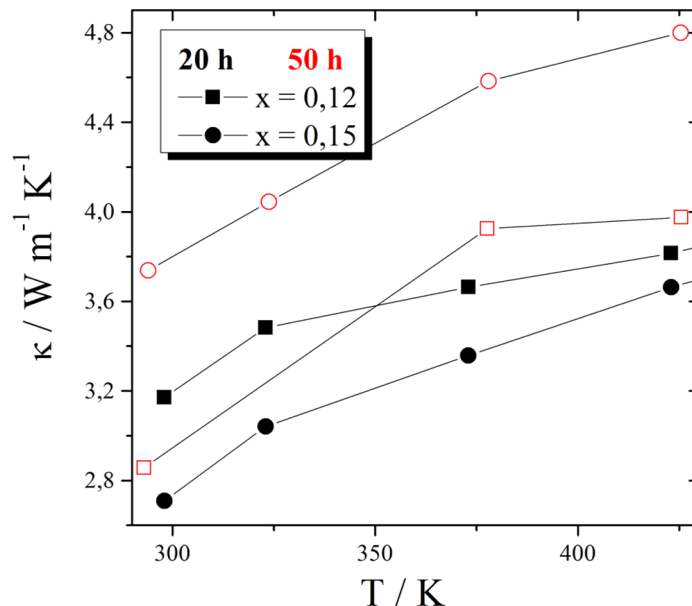


Abb. 4.19.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten kugelmahlener Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Aus den oben gezeigten Daten wurde die thermoelektrische Gütezahl ZT bei Raumtemperatur berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2. aufgelistet. Für die Zusammensetzung Bi_{0,88}Sb_{0,12} ergibt sich bei gleichbleibender elektrischer Leitfähigkeit sowie gleichbleibendem Seebeck-Koeffizienten eine durch die geringere Wärmeleitfähigkeit bedingte Erhöhung des ZT -Wertes nach einer Mahldauer von 50 h. Da aber, wie in Abb. 4.18. zu sehen ist, eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit nach 50 h nur unterhalb 350 K besteht, sollten sich die ZT -Werte nach 20- und nach 50-stündigem Mahlen bei höheren

Temperaturen angleichen. Für die Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ zeigt sich eine Erhöhung des ZT -Wertes um 15% bei einer Erhöhung der Mahldauer auf 50 h. Da die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit stärker ist als die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit, ergibt sich insgesamt eine Steigerung des ZT -Wertes.

Probe	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT
$\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ 20 h	-102	169017	3,171	0,166
$\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ 50 h	-101	167686	2,857	0,181
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ 20 h	-103	163963	2,776	0,190
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ 50 h	-107	237963	3,739	0,219

Tab. 4.2.: ZT -Werte, thermoelektrische Parameter und Dichte der Presslinge kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Mahldauer.

4.2.2. Wechsel des Mahlwerkzeugs

Im Folgenden soll der Einfluss des Mahlwerkzeugs auf die thermoelektrischen Eigenschaften kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen untersucht werden. Neben der Verwendung von Mahlbechern und Kugeln aus Edelstahl wurde Mahlwerkzeug aus Wolframcarbid verwendet. Bei einer ersten Synthese in Wolframcarbid-Bechern kam es zu einer Kontamination der Proben durch Abrieb des Mahlwerkzeugs. In den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen sind Reflexe von WC zu sehen. Eine semiquantitative Analyse ergab einen WC-Anteil von 14% in der Probe. In weiteren Synthesen konnte eine Kontamination mit WC verhindert werden, die Röntgendiffraktogramme zeigen nur die Reflexe von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Sowohl kontaminierte Proben (im Folgenden mit WC* bezeichnet) als auch nicht-kontaminierte (mit WC bezeichnet) werden mit in Edelstahl hergestellten Proben verglichen.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur ist in Abb. 4.20. dargestellt. Die Leitfähigkeit der in WC hergestellten Proben ist im Falle von $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ um durchschnittlich 21% gegenüber den in Edelstahl hergestellten erhöht, im Falle von $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ um 5%. Die Verunreinigungen mit WC führen für die Zusammensetzungen $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ und $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ zu unterschiedlichen Ergebnissen.

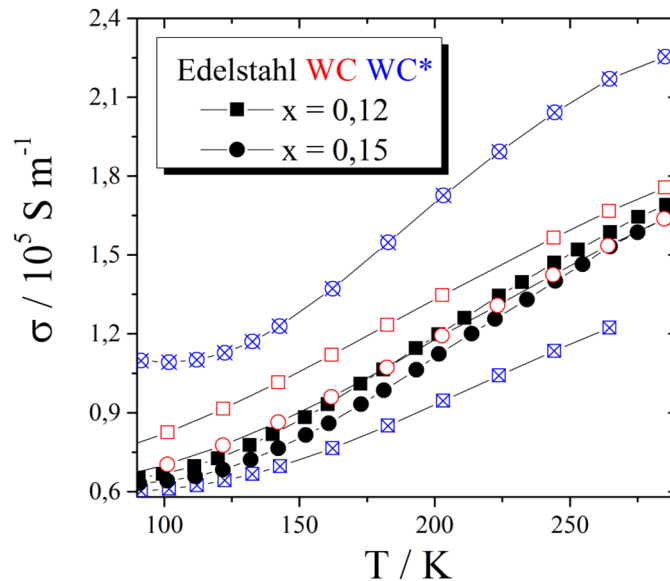


Abb. 4.20.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Mahlwerkzeug (WC*: mit Verunreinigungen von Wolframcarbid).

Die Seebeck-Koeffizienten zeigen beim Wechsel des Mahlwerkzeugs auf Wolframcarbid eine Verschlechterung um durchschnittlich 12%. Die Unterschiede sind dabei bei niedrigen Temperaturen ausgeprägter, sodass die maximale Verschlechterung durch die Verwendung von Mahlwerkzeug aus WC bei 20% liegt. Die Werte der Proben mit WC-Verunreinigungen liegen jeweils zwischen den Werten von in Edelstahl und in Wolframcarbid hergestellten Proben.

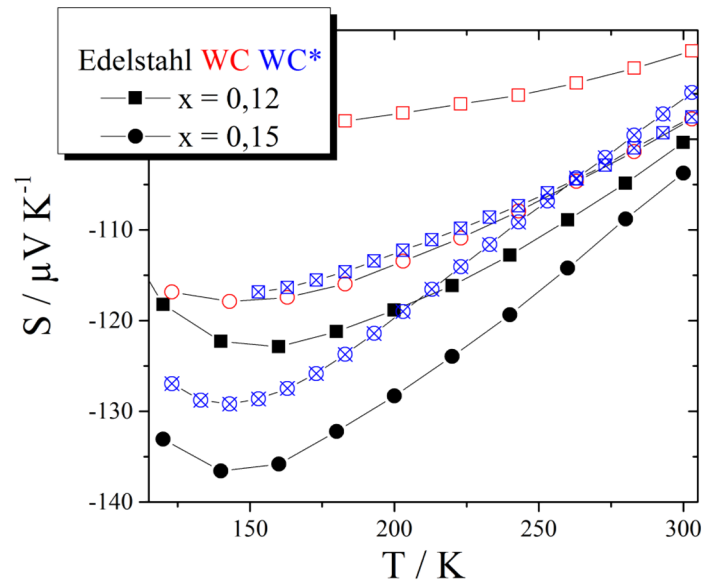


Abb. 4.21.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten kugelgemahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Mahlwerkzeug (WC*: mit Verunreinigungen von Wolframcarbid).

Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur ist in Abb. 4.22. für verschiedene Mahlwerkzeuge abgebildet. Die mit Wolframcarbid verunreinigten Proben streuen Phononen stärker als Proben ohne Verunreinigungen. Daher zeigen die verunreinigten Proben eine um 30 bzw. 50% reduzierte Wärmeleitfähigkeit als die in Edeltahl hergestellten Proben. Der eigentliche Wechsel des Mahlwerkzeugs zeigt nur einen geringen Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit. Im Falle der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ verringert sich die Wärmeleitfähigkeit durch die Verwendung von Wolframcarbid-Mahlwerkzeug um bis zu 15%, im Falle von $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ erhöht sie sich um 5%.

Die ZT -Werte verändern sich durch den Wechsel auf ein anderes Mahlwerkzeug um durchschnittlich 17% (vgl. Tab. 4.3.). Dabei tritt bei $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ eine Verbesserung des ZT -Wertes durch die Verwendung von Wolframcarbid auf, bei $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ hingegen eine Verschlechterung. Für beide Zusammensetzungen zeigt sich allerdings eine erhebliche Verbesserung der ZT -Werte um jeweils 45% in mit Wolframcarbid verunreinigten Proben. Die Verbesserung beruht dabei hauptsächlich auf der verringerten Wärmeleitfähigkeit.

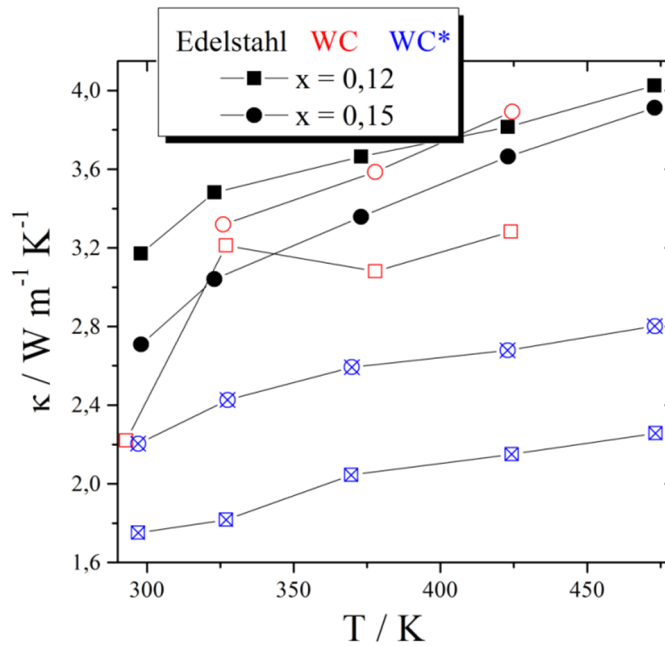


Abb. 4.22.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit kugelgemahlener Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Mahlwerkzeug (WC*: mit Verunreinigungen von Wolframcarbid).

Probe	$S / \mu V K^{-1}$	$\sigma / S m^{-1}$	$\kappa / W m^{-1} K^{-1}$	ZT
Bi _{0,88} Sb _{0,12} Edelstahl	-102	169017	3,171	0,166
Bi _{0,88} Sb _{0,12} Wolframcarbid	-93	175626	2,22	0,193
Bi _{0,88} Sb _{0,12} Wolframcarbid*	-98	147042	1,751	0,240
Bi _{0,85} Sb _{0,15} Edelstahl	-103	163963	2,776	0,190
Bi _{0,85} Sb _{0,15} Wolframcarbid	-98	163712	3	0,157
Bi _{0,85} Sb _{0,15} Wolframcarbid*	-95	225425	2,204	0,276

Tab. 4.3.: ZT -Werte, thermoelektrische Parameter und Dichte der Presslinge kugelgemahlener Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Mahlwerkzeug (*mit WC-Spuren).

Diese Ergebnisse zeigen, dass der reine Wechsel des Mahlwerkzeugs nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung führt. Eine zusätzliche Fremdphase in den Legierungen steigert die thermoelektrische Gütezahl allerdings und mit einer Optimierung der Art und Menge der Fremdphase sind sogar noch wesentlich höhere Werte denkbar.

5. Der Einfluss der Pressbedingungen auf die Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln

Die Wahl eines geeigneten Pressverfahrens ist bei vielen Materialien entscheidend für die mechanische Stabilität und die Dichte der erzeugten Presslinge. Im Falle thermoelektrischer Materialien sind drei Pressverfahren üblich:¹²⁶ Pressen bei Raumtemperatur mit anschließendem drucklosen Sintern, Heißpressen (Pressen und Sintern gleichzeitig) und Spark-Plasma-Sintern (SPS). Das Heißpressen wird in der Regel dann gewählt, wenn durch Kaltpressen und Sintern keine ausreichende Dichte des Presslings erreicht wird oder wenn die mechanische Stabilität des Presslings gering ist. Dies ist beispielsweise bei Bleitellurid der Fall.¹²⁷ Wenn nanostrukturierte Materialien das gewünschte Endprodukt sind, werden in der Regel Pressverfahren eingesetzt, bei denen die Presslinge nicht über einen längeren Zeitraum erhitzt werden müssen, da dies zur Aufhebung der Nanostrukturierung führen würde. Es werden bevorzugt Presslinge durch SPS¹²⁸ erzeugt, wobei in der Probe durch kurze Stromzufuhr lokal Hitze erzeugt wird. Dadurch kann die benötigte Zeit zur Erzeugung des Presslings erheblich reduziert werden. Es ist allerdings umstritten, ob bei beim Plasma-Sintern tatsächlich ein Plasma erzeugt wird.¹²⁹

Trotz des deutlichen Einflusses der Pressbedingungen auf die Eigenschaften und die Güte thermoelektrischer Materialien wurden bisher kaum vergleichenden Studien durchgeführt, die diesen Einfluss auf ein bestimmtes Material untersuchen. In Halb-Heusler-Verbindungen konnte durch SPS eine höhere Dichte und damit verbesserte thermoelektrische Eigenschaften gegenüber heißgepressten Proben erzeugt werden,¹³⁰ für Bismut-dotiertes Bleitellurid wurde ein Vergleich zwischen kalt- und heißgepressten Proben angestellt.¹³¹ Weitere Studien zum Einfluss der Pressbedingungen auf thermoelektrische Materialien konnten allerdings nicht gefunden werden. Ebenso liegen keine systematischen Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen der mechanischen Stabilität der Presslinge und dem Pressverfahren vor. Es ist zwar bekannt, dass ein Zusammenhang zwischen der Härte eines Materials und dessen mechanischer Stabilität besteht,^{132,133} jedoch gibt es keine Arbeiten, die die Härte eines Materials mit einem geeignetem Pressverfahren korrelieren. Es empfiehlt sich daher für ein gewünschtes Materialsystem verschiedene Pressverfahren zu testen, um die optimalen thermoelektrischen Eigenschaften zu erhalten.

5.1. Kompaktierung coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel

Die in Kap. 3 beschriebenen coreduzierten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen weisen nach einem uniaxialen Pressverfahren bei Raumtemperatur mit Werten zwischen 73 und 96% eine sehr breite Verteilung an relativen Dichten der erzeugten Presslinge auf. Die Presslinge sind zudem sehr brüchig. Es soll daher der Einfluss eines Heißpressverfahrens auf die Dichte und Stabilität der Presslinge sowie auf deren thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Zum Heißpressen wurde eine Direkt-Sinter-Pressen mit einem Druck von 40 MPa bei einer Temperatur von 200 °C verwendet.

5.1.1. Strukturelle Eigenschaften

Die mechanische Stabilität der Presslinge verbessert sich durch das Heißpressen geringfügig. Beide Pressverfahren erzeugen aber Presslinge, die auf Grund ihrer Brüchigkeit schlecht zu handhaben sind. Die Dichten der untersuchten Zusammensetzungen unterscheiden sich nach beiden Pressverfahren nur geringfügig (vgl. Tab. 5.1.).

Probe	Dichte/ %	Kristallitgröße/ nm
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ <i>kaltgepresst</i>	91	45
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ <i>heißgepresst</i>	89	62
$\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ <i>kaltgepresst</i>	91	36
$\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ <i>heißgepresst</i>	91	34

Tab. 5.1.: Dichte der Presslinge und Kristallitgrößen coreduzierter $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ bzw. $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben in Abhängigkeit von der Pressmethode.

Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der verschieden kompaktierten $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Presslinge zeigen einen Unterschied in deren Beschaffenheit. Die Oberfläche der heißgepressten Probe wirkt glatter und homogener als die Oberfläche der kaltgepressten Probe.

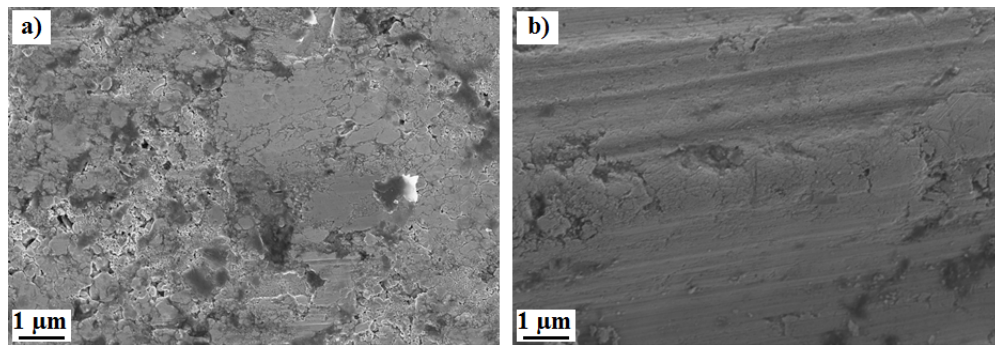


Abb. 5.1.: REM-Aufnahmen der Oberflächen eines a) kaltgepresstem und b) heißgepresstem $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Presslings.

5.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften

5.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

In Abhängigkeit vom Pressverfahren ergeben sich deutliche Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Proben. In Abb. 5.2. ist der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit kaltgepresster und heißgepresster $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ - und $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Für die Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ verschlechtert sich die elektrische Leitfähigkeit durch das Heißpressen. Die Werte der heißgepressten Probe sind durchschnittlich 50% geringer als die der kaltgepressten Probe. In der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ verbessert sich die Leitfähigkeit hingegen durch das Heißpressen – durchschnittlich um 20%.

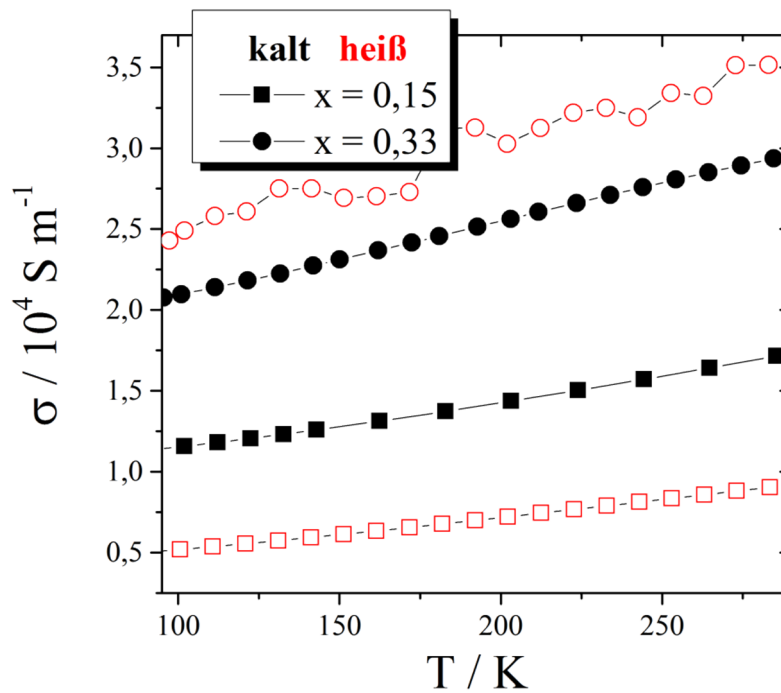


Abb. 5.2.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit von der Pressmethode.

5.1.2.2. Seebeck-Koeffizient

Die Seebeck-Koeffizienten zeigen für die Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ bessere Werte, wenn der Pressling durch Heißpressen hergestellt wurde. Die Verbesserung beträgt dabei bis zu 23% gegenüber einer kaltgepressten Probe. Bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den Pressverfahren von bis zu 15%. Allerdings erzeugt bei dieser Zusammensetzung das Kaltpressverfahren die besseren Werte. Der Temperaturverlauf der Seebeck-Koeffizienten der $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Legierung ändert sich mit der Pressmethode. Während das Maximum des absoluten Seebeck-Koeffizienten der kaltgepressten Probe bei 200 K liegt, ist es bei der heißgepressten Probe zu 240 K verschoben. Das Maximum der $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -Legierung liegt außerhalb des Messbereichs weshalb kein Vergleich zwischen den Pressmethoden angestellt werden kann.

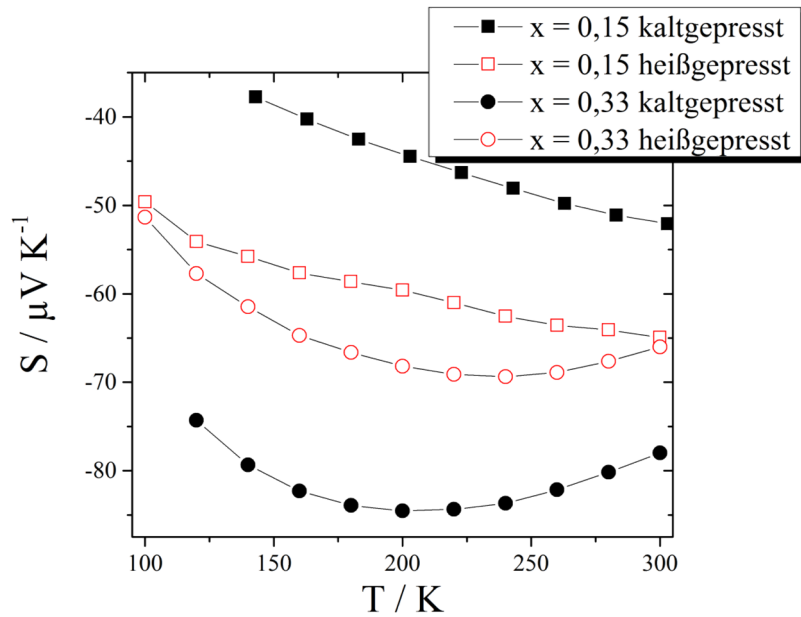


Abb. 5.3.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten verschiedener bei $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit von der Pressmethode.

5.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der coreduzierten Nanolegierungen zeigt - wie schon die elektrische Leitfähigkeit - eine von der Zusammensetzung abhängige Verbesserung bei einem der beiden Pressverfahren. Während bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit beim Heißpressen gegenüber dem Kaltpressen festzustellen ist, verhält es sich bei $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ genau umgekehrt. Dabei ist bemerkenswert, dass sich trotz der Wiedemann-Franz-Beziehung ein anderer Trend als bei der elektrischen Leitfähigkeit beobachten lässt. So hat die kaltgepresste $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Probe eine höhere elektrische Leitfähigkeit aber eine geringere Wärmeleitfähigkeit als die kaltgepresste Probe. Die kaltgepresste $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -Probe besitzt hingegen eine geringere elektrische Leitfähigkeit und eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die entsprechende heißgepresste Probe. Die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit durch das Pressverfahren muss demnach im Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit begründet liegen.

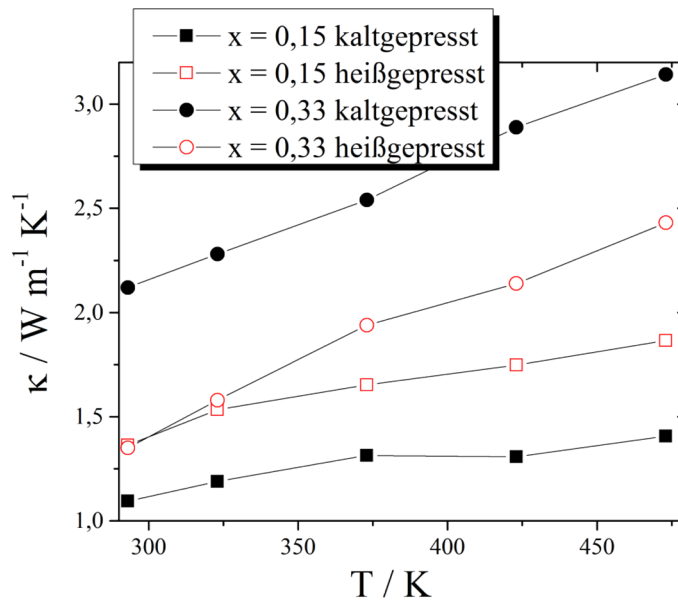


Abb. 5.4.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit verschiedener bei 0,09 mol L^{-1} coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit der Temperatur in Abhängigkeit von der Pressmethode.

Der Temperaturverlauf ändert sich, wie bereits bei der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet, nicht mit der Pressmethode.

5.1.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Die ZT -Werte der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ zeigen eine Verbesserung um 36% für heißgepresste gegenüber kaltgepressten Proben bei Raumtemperatur. Dies ist durch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der thermischen Leitfähigkeit verursacht. Im Falle von $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -Proben zeigt sich das exakt umgekehrte Verhalten, sodass in diesem Fall das Kaltpressen fünffach höhere ZT -Werte erzeugt. Hauptursache für diesen deutlichen Unterschied zwischen beiden Pressverfahren ist die erhöhte elektrische Leitfähigkeit der kaltgepressten Probe bei gleichzeitig reduzierter Wärmeleitfähigkeit.

Probe	Dichte / %	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ <i>kaltgepresst</i>	91	-52	17152	1,095	0,013
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ <i>heißgepresst</i>	89	-65	9034	1,36	0,008
$\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ <i>kaltgepresst</i>	91	-78	29362	2,12	0,025
$\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ <i>heißgepresst</i>	91	-66	35145	1,35	0,034

Tab. 5.2.: ZT -Werte, thermoelektrische Parameter und Dichte der Presslinge coreduzierter $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ bzw. $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Pressmethode.

5.2. Kompaktierung kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikel

Die in Kap. 4 beschriebenen kugelmahlenden $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen können zwar bereits mit einem uniaxialen Pressverfahren bei Raumtemperatur zu sehr dichten Presslingen kompaktiert werden, die elektrische Leitfähigkeit der so erhaltenen Proben liegt jedoch deutlich unterhalb der Werte einkristalliner Legierungen. Es soll daher speziell der Einfluss eines Heißpressverfahrens auf die einzelnen thermoelektrischen Parameter untersucht werden. Zum Heißpressen wurde im Folgenden eine Direkt-Sinter-Pressen bei 40 MPa und einer Temperatur von 200 °C verwendet.

5.2.1. Strukturelle Eigenschaften

Die nanokristallinen Pulver wurden nach dem jeweiligen Pressvorgang getempert und die so entstandenen Tabletten wurden mittels Raster-Elektronenmikroskopie auf ihre Oberflächenbeschaffenheit hin untersucht. In Abb. 5.5. sind eine uniaxial kaltgepresste $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ und eine entsprechende DSP-heißgepresste Tablette gegenübergestellt. Die Oberfläche der kaltgepressten Tablette zeigt deutlich tiefere Einkerbungen in der Oberfläche als die heißgepresste Tablette, was unter Umständen Einfluss auf die Kontaktierung der

Tablette hat. Die Kratzer auf der Oberfläche der heißgepressten Tablette stammen vom Entfernen einer für bestimmte Messungen benötigten Graphitschicht. Alle Tabletten, die durch Pressen der kugelmahlenen Pulver erzeugt wurden, weisen eine relative Dichte zwischen 90 und 98% der Dichte eines in der Zusammensetzung entsprechenden Einkristalls auf.¹⁰⁹ Dabei zeigt die relative Dichte keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben und keines der beiden Pressverfahren erzeugt bei entsprechender Zusammensetzung generell höhere Dichten.

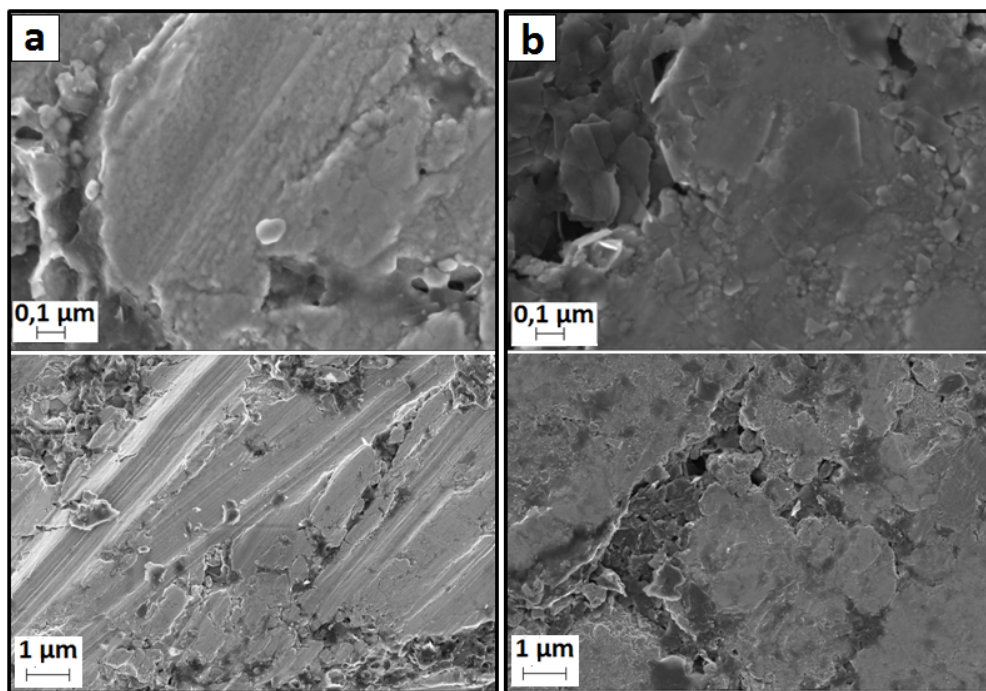


Abb. 5.5.: REM-Aufnahmen a) uniaxial kaltgepresster und b) DSP-heißgepresster kugelmahlener $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Tabletten.

Um die Auswirkungen des Pressvorgangs auf die Mikrostruktur der Proben zu beurteilen, wurden einige Tabletten nach dem Pressen gemörsert und von den so erhaltenen Pulvern wurden XRD-Aufnahmen angefertigt, um die Kristallitgrößen nach der Scherrerformel zu bestimmen (vgl. Tab. 5.3.). Die Pressmethode scheint keinen Einfluss auf die Kristallitgröße zu haben, die Werte unterscheiden sich lediglich im Rahmen der Genauigkeit der Methode.

	Bi	Bi_{0,85}Sb_{0,15}	Bi_{0,67}Sb_{0,33}
Nach dem Kaltpressen	83	61	59
Nach dem Heißpressen	91	62	54

Tab. 5.3.: Vergleich der Kristallitgrößen verschiedener kugelmahlener Bi_{1-x}Sb_x-Partikel nach den verschiedenen Pressvorgängen nach der Scherrermethode.¹¹⁰

5.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Der Einfluss des Pressverfahrens auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Bi_{1-x}Sb_x-Nanolegierungen wurde an den Zusammensetzungen Bi, Bi_{0,88}Sb_{0,12}, Bi_{0,87}Sb_{0,13}, Bi_{0,85}Sb_{0,14}, Bi_{0,85}Sb_{0,15} und Bi_{0,67}Sb_{0,33} untersucht.

5.2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur ist in den Abb. 5.6. und 5.7. dargestellt. Sowohl reines Bismut als auch Legierungen mit einem Antimongehalt von 13, 14 und 15 mol% Antimon zeigen bei allen Temperaturen eine Verringerung ihrer elektrischen Leitfähigkeit durch das Heißpressen im Vergleich zum Kaltpressen. In Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung weichen die Werte zwischen 13 und 50% voneinander ab.

Bei einem Antimongehalt von 12 mol% zeigen sich ähnliche Werte bei beiden Pressverfahren. Mit steigender Temperatur tritt eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit um maximal 5% auf Grund des Heißpressens auf. Bei einem Antimongehalt von 33 mol% wird schließlich eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch das Heißpressverfahren bei allen Temperaturen beobachtet. Mit einer Verbesserung von durchschnittlich 100% zeigt sich bei dieser Zusammensetzung zudem die stärkste Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Pressverfahren.

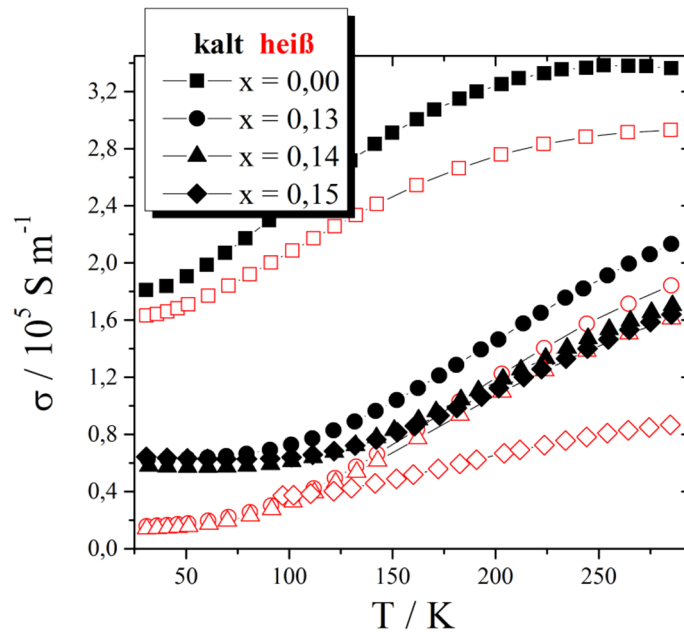


Abb. 5.6.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von kugelmahlenem Bi, $\text{Bi}_{0.87}\text{Sb}_{0.13}$, $\text{Bi}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}$ und $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Pressverfahren.

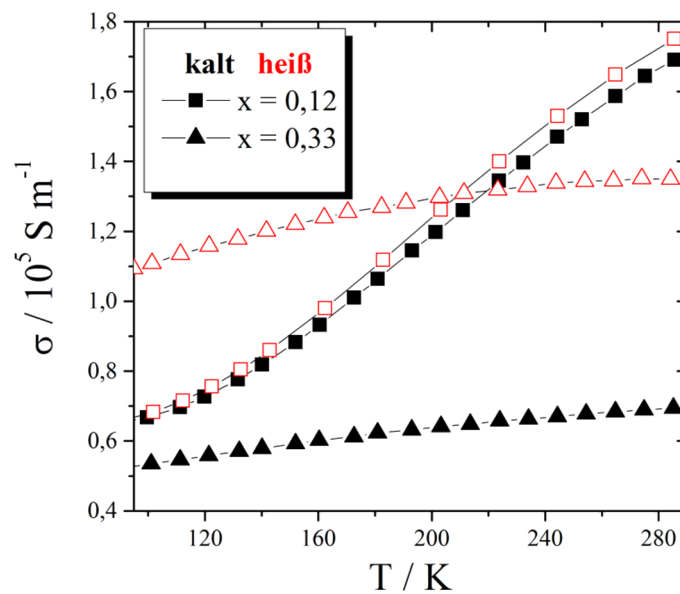


Abb. 5.7.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von kugelmahlenem $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$, $\text{Bi}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}$ und $\text{Bi}_{0.67}\text{Sb}_{0.33}$ mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Pressverfahren.

Im Bereich der maximalen Bandlücke des Systems Bi-Sb (12 bis 15 mol% Antimon) und in reinem Bismut ist eine erhöhte Ladungsträgerdichte der kaltgepressten Proben im Vergleich zu den heißgepressten Proben zu beobachten. Die Ladungsträgerdichten der

heißgepressten Proben sind zwischen 15 und 30% geringer (vgl. Abb. 5.8.). Im Falle der Proben Bi , $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$ und $\text{Bi}_{0,86}\text{Sb}_{0,14}$ erklärt die erhöhte Ladungsträgerdichte die höhere elektrische Leitfähigkeit nach dem Kaltpressen. Im Falle von $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ ist die erhöhte Ladungsträgerdichte nach dem Kaltpressen jedoch mit einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit verbunden, was bedeutet, dass in dieser Probe die Beweglichkeit der Ladungsträger durch das Kaltpressen niedriger ist als durch das Heißpressen (vgl. Gl. 7).

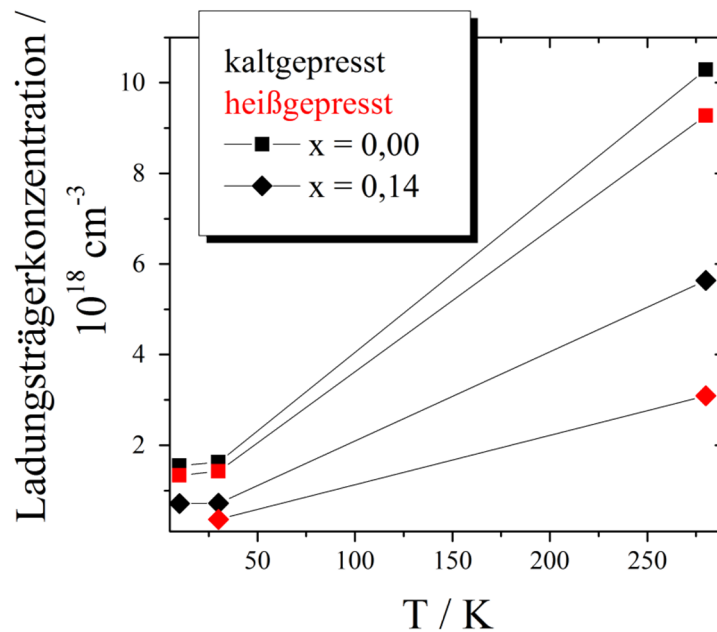


Abb. 5.8.: Ladungsträgerkonzentrationen verschiedener kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Pressverfahren.

5.2.2.2. Seebeck-Koeffizient

Es zeigt sich, dass heißgepresste Proben im Temperaturbereich 100 – 160 K einen durchschnittlich um 14% erhöhten Seebeck-Koeffizienten aufweisen als kaltgepresste Proben. Im Temperaturbereich um 200 K liegt die Erhöhung noch bei durchschnittlich 4% und bei Raumtemperatur tritt eine Verschlechterung um 2% gegenüber kaltgepressten Proben auf. Die Unterschiede zwischen den Pressverfahren liegen damit oberhalb 160 K im Bereich der Messgenauigkeit.

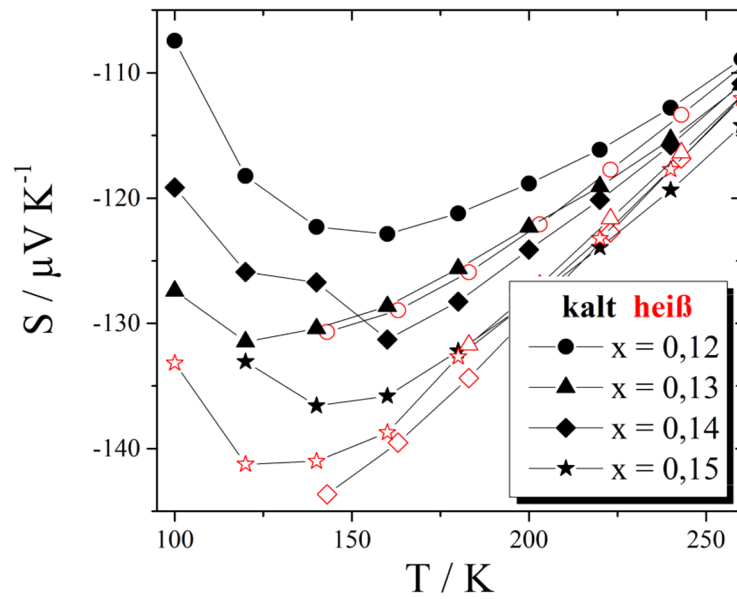


Abb. 5.9.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen ($x = 0,12 - 0,15$) mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Pressverfahren.

Für reines nanostrukturiertes Bismut findet sich über den gesamten gemessenen Temperaturbereich eine minimale Verschlechterung der Werte durch das Heißpress-Verfahren, ebenso bei $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Proben. Die Verschlechterung beträgt für Bismut durchschnittlich 5% und für $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ 4%.

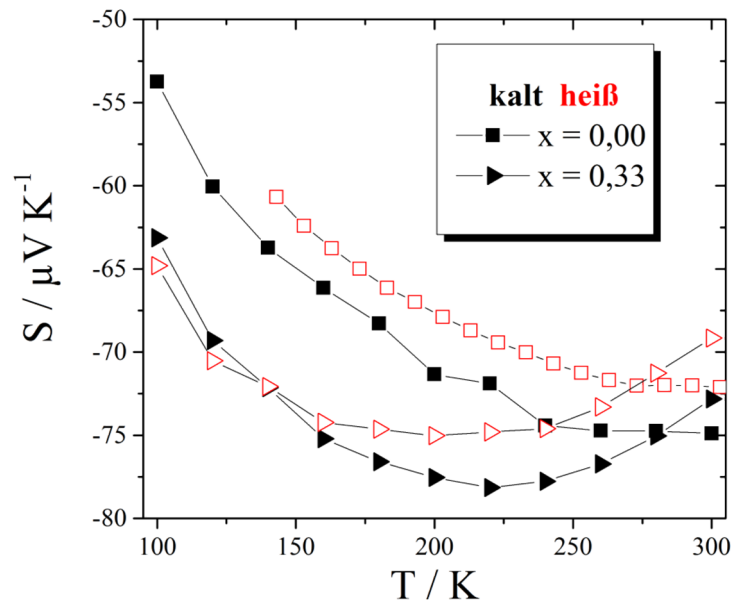


Abb. 5.10.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten von kugelmahlenem Bi und $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Pressverfahren.

Somit kann oberhalb 160 K - unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit - für alle Zusammensetzungen keine Abhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten von der Pressmethode gefunden werden.

5.2.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen zeigt eine zusammensetzungsbedingte Verbesserung durch ein bestimmtes Pressverfahren. Bismut und $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ verfügen nach dem Kaltpressen über eine geringere Wärmeleitfähigkeit als nach dem Heißpressen. Der Unterschied zwischen den beiden Pressverfahren beträgt für Bismut durchschnittlich 10% und für $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ durchschnittlich 6%.

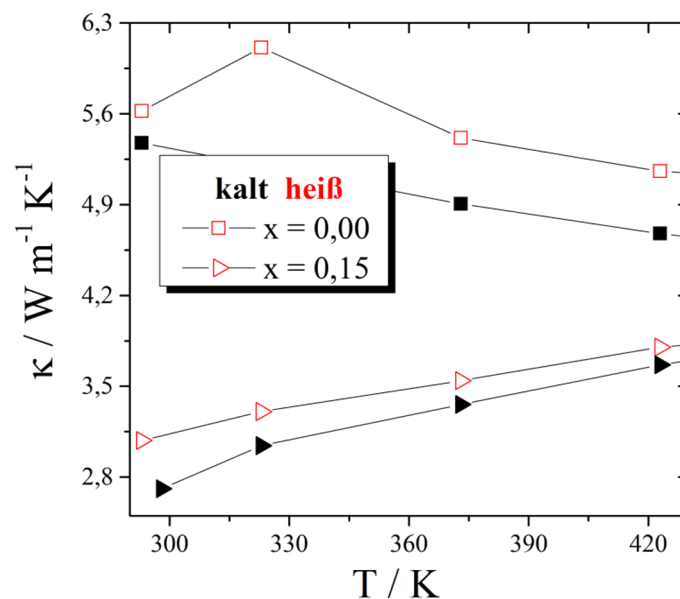


Abb. 5.11.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von kugelmahlenem Bi und $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Pressverfahren.

Die Zusammensetzungen mit 12, 13, 14 und 33 mol% Antimon verfügen hingegen nach dem Kaltpressen über höhere Werte der Wärmeleitfähigkeit als nach dem Heißpressen. Die Unterschiede zwischen den Pressverfahren reichen von 2% für $\text{Bi}_{0,86}\text{Sb}_{0,14}$ bis zu 30% für $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$.

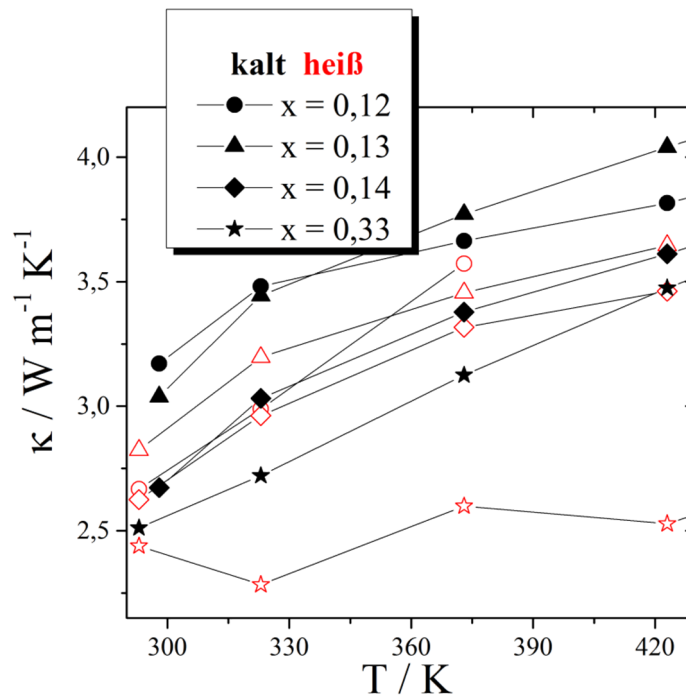


Abb. 5.12.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von kugelmahlenem $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$, $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$, $\text{Bi}_{0,86}\text{Sb}_{0,14}$ und $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ mit der Temperatur in Abhängigkeit vom Pressverfahren.

Interessanter Weise stimmen die Zusammensetzungen mit erhöhten Wärmeleitfähigkeiten nach dem Kaltpressen nicht mit den Zusammensetzungen überein, die nach dem Kaltpressen höhere elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. Das Pressverfahren muss daher neben dem Einfluss auf den elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit auch einen Einfluss auf die Gitterwärmeleitfähigkeit haben.

5.2.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Die ZT -Werte der heißgepressten Proben zeigen, wie bereits die kaltgepressten Proben, ein Maximum bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$. Bei dieser Zusammensetzung wie ebenso bei den Zusammensetzungen Bi , $\text{Bi}_{0,86}\text{Sb}_{0,14}$ und $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ erzeugt das Kaltpressen höhere ZT -Werte als das Heißpressen. Bei den Zusammensetzungen $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ und $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ verhält es sich genau umgekehrt. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt mit bis zu 50% Unterschied zwischen den Werten die größte Abhängigkeit vom Pressverfahren während der Seebeck-Koeffizient (oberhalb 160 K) kaum beeinflusst wird.

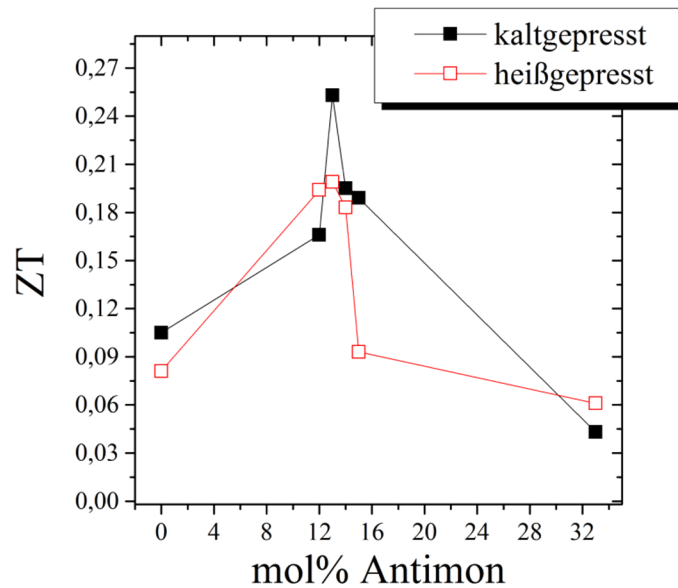


Abb. 5.13.: ZT -Werte kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Pressverfahren.

Die temperaturabhängigen ZT -Werte verschieden gepresster $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ und $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Nanolegierungen sind in Abb. 5.14. dargestellt und mit einer mikrokristallinen $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -Probe⁸³ verglichen. Die Werte der Nanolegierungen liegen deutlich unter denen der mikrokristallinen Probe, wobei sich für die Nanolegierungen gezeigt hat, dass die hier dargestellten Zusammensetzungen nicht die höchsten ZT -Werte des nanokristallinen Systems Bi-Sb aufweisen. Die Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$ erreicht Werte, die mit denen der mikrokristallinen Probe vergleichbar sind.

Der Verlauf der ZT -Werte mit der Temperatur zeigt ein Maximum bei 240 – 260 K für heißgepresste Proben. Dieser optimale Temperaturbereich stimmt mit jenem mikrokristalliner Proben überein und ist bereits deutlich erhöht gegenüber einkristallinen Legierungen mit maximalen ZT -Werten bei 120 K.⁸ Kaltgepresste Proben zeigen eine weitere Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen. Das Maximum liegt bei mindestens 280 K. Die Reduktion der Korngröße des Materials ermöglicht somit die Nutzung von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen bei Raumtemperatur.

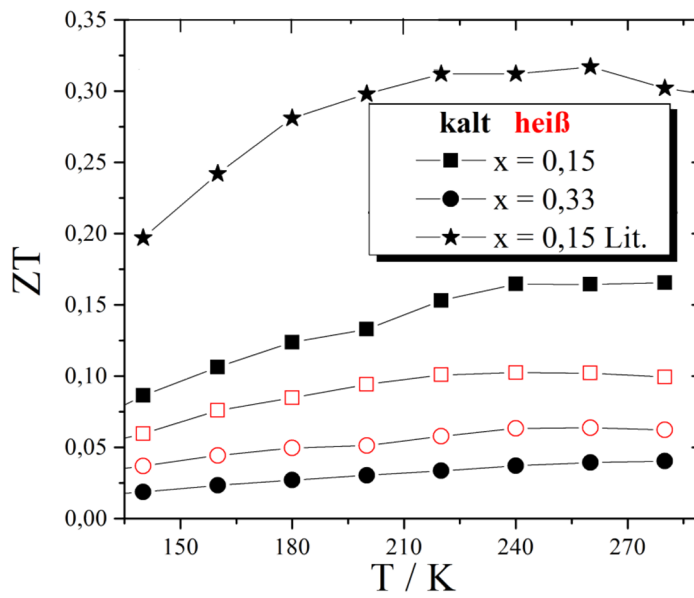


Abb. 5.14.: ZT -Werte unterschiedlich kompakterter, kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu Literaturwerten.⁸³

6. Einschlussverbindungen

Neben der Herstellung von Bi-Sb-Legierungen besteht die Möglichkeit, jeweils getrennt voneinander, Bi- und Sb-Partikel herzustellen und diese erst nach der Synthese miteinander zu vermischen. Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften solcher Verbindungen könnte interessante Möglichkeiten bei der Optimierung der Gütezahl hervorbringen. Bereits in Kap. 2.3.2. wurden verschiedene Beispiele für die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften durch die Verwendung solcher Nanokomposite genannt. Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise ist in Abb. 6.1 gezeigt. Sowohl eine einfache Mischung verschiedener Partikelsorten als auch die Ausbildung von Einschlussverbindungen könnten die thermoelektrischen Eigenschaften verbessern. Sowohl eine erhöhte Phononenstreuung in einer Partikelmischung als auch das Filtern von Ladungsträgern mit niedriger Energie an in einer Matrix eingeschlossenen Nanopartikeln ist denkbar.

In Anbetracht der Tatsache, dass reines Bismut im Vergleich zu reinem Antimon einen relativ hohen Seebeck-Koeffizienten aufweist, bietet sich vor allem die Untersuchung von Antimon-dotiertem Bismut an. Die Schmelzpunkte beider Elemente liegen mit 271 °C für Bismut und 680 °C für Antimon zudem genügend weit auseinander, um eine Einbettung von Antimon-Nanopartikeln in eine durch das Schmelzen von Bismut-Partikeln erzeugte Bismutmatrix zu ermöglichen.

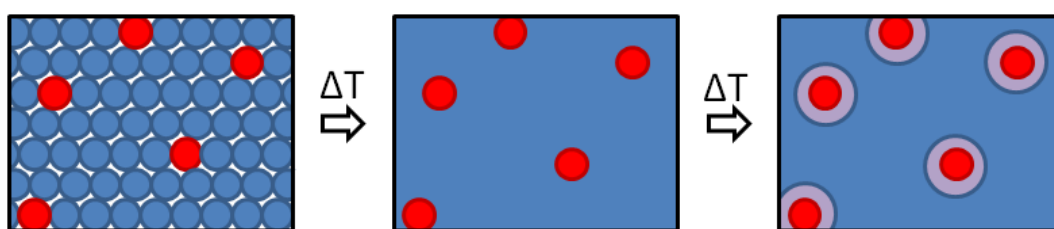


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Konzepts zur Herstellung von Bi-Sb-Einschlussverbindungen. Rote Kreise: Sb-Partikel, blaue Kreise: Bi-Partikel. Zunächst wird eine Mischung beider Partikelsorten hergestellt, die anschließend auf eine Temperatur gebracht wird, die erst zum Schmelzen der Bi-Partikel führt, wodurch eine Einbettung von Sb-Partikeln in eine Bi-Matrix erreicht wird, und anschließend die Bildung von Bi_{1-x}Sb_x-Legierungen (hellblau) um die Sb-Partikel herum durch Diffusion beider Elemente induziert.

6.1. Auswahl der Ausgangsmaterialien

Die Herstellung einer Bismutmatrix mit eingeschlossenen Antimon-Nanopartikeln ist über verschiedene Wege denkbar. Es müssen in jedem Fall Antimonnanopartikel verwendet werden, da diese nicht *in-situ* in der Matrix gebildet werden können. Welches Ausgangsmaterial für die Matrix gewählt werden sollte, ist jedoch nicht eindeutig festgelegt. Da das Bismut in jedem Fall geschmolzen werden soll, könnte man kommerziell erwerbliches Bismutpulver mit einer Partikelgröße im μm -Bereich verwenden (im Folgenden als *bulk*-Bismut bezeichnet). Dieses ist wesentlich kostengünstiger als Bismut-Nanopartikel, da es nicht vorbehandelt werden muss. Es ist jedoch möglich, dass sich die μm -großen Bismutpartikel nicht gleichmäßig um die Antimonpartikel verteilen können, da sie hierfür zu groß sind. Die Folge kann sein, dass keine Umhüllung der Antimonpartikel durch das Bismut stattfinden kann und es somit zu keinem Einschluss der Antimon-Partikel kommt. Daher wird neben mikrokristallinem auch nanokristallines Bismut als Edukt verwendet und beide Ausgangsmaterialien werden miteinander verglichen.

6.1.1. Strukturelle Eigenschaften

Zunächst soll untersucht werden, ob sich durch die Mischung beider Partikelsorten eine Legierung bildet oder ob beide Elementsorten nebeneinander vorliegen. Dazu werden Mischungen der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt. Ein einfaches Mischen sollte in jedem Fall zum gleichzeitigen Vorliegen beider Sorten führen. Nach einem anschließenden Schmelzvorgang stellt sich allerdings die Frage, ob nach wie vor beide Partikelsorten detektierbar sind, ob sich eine Legierung gebildet hat oder ob eine Bismutmatrix entstanden ist, in der die kleinen Antimonpartikel nicht mehr nachweisbar sind.

Abb. 6.2. zeigt Ausschnitte der Pulver-Diffraktogramme verschieden behandelter Mischungen von Bi- und Sb-Partikeln, die jeweils durch Reduktion der Metallchloride in THF hergestellt wurden. In Abb. 6.3. sind entsprechende Mischungen aus kugelmahlenen Partikeln dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem das Diffraktogramm von coreduziertem bzw. cogemahlenem $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ gezeigt. Die Symbole an den Reflexen zeigen die Zugehörigkeit zu Bismut (#), Antimon (*) oder $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (o) an.

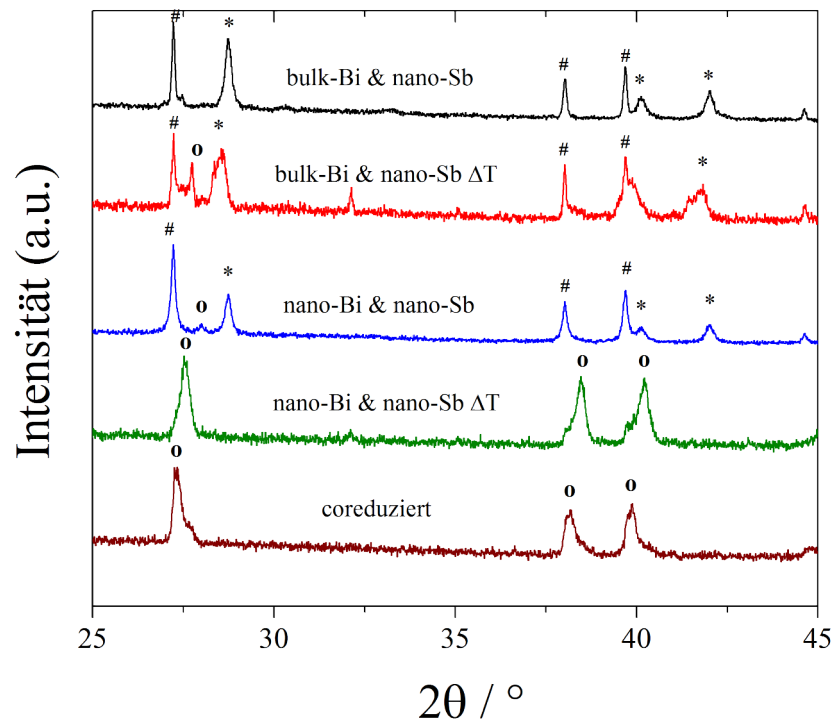


Abb. 6.2.: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme verschiedener Mischungen von Bi- und Sb-Partikeln mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$. *Bulk-Bi*: kommerziell erhältliches mikrokristallines Bi-Pulver; *nano-Bi*: reduzierte Bi-Nanopartikel; *nano-Sb*: reduzierte Sb-Nanopartikel. Der Zusatz ΔT gibt an, dass die entsprechende Mischung für 1 h auf 350 °C erhitzt wurde. Die Symbole an den Reflexen zeigen die Zugehörigkeit zu Bismut (#), Antimon (*) oder $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (o).

Die coreduzierte Probe zeigt wie in Kap. 3.1.1. beschrieben nur den Reflexsatz von $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$. Die einfachen Mischungen ohne anschließende Temperaturbehandlung (schwarze und blaue Linie) zeigen jeweils die Reflexe von Bismut und Antimon. Erst durch einen Tempersschritt wird eine Legierung gebildet. Im Falle der Verwendung von *bulk*-Bismut als Edukt zeigt sich nur eine geringe Menge an gebildeter Legierung, die reinen Elemente sind nach wie vor detektierbar und der größere Anteil der Probe. Bei der Verwendung von nano-Bismut als Edukt wird eine vollständige Legierungsbildung beobachtet.

Ein ähnliche Bild liefern die Mischungen kugelmahlener Proben (s. Abb. 6.3.). Nur im Falle der Verwendung von Nanopartikeln als Edukt und einem anschließenden Tempersschritt entsteht eine Legierung. In allen anderen Proben werden ausschließlich Bismut und Antimon detektiert.

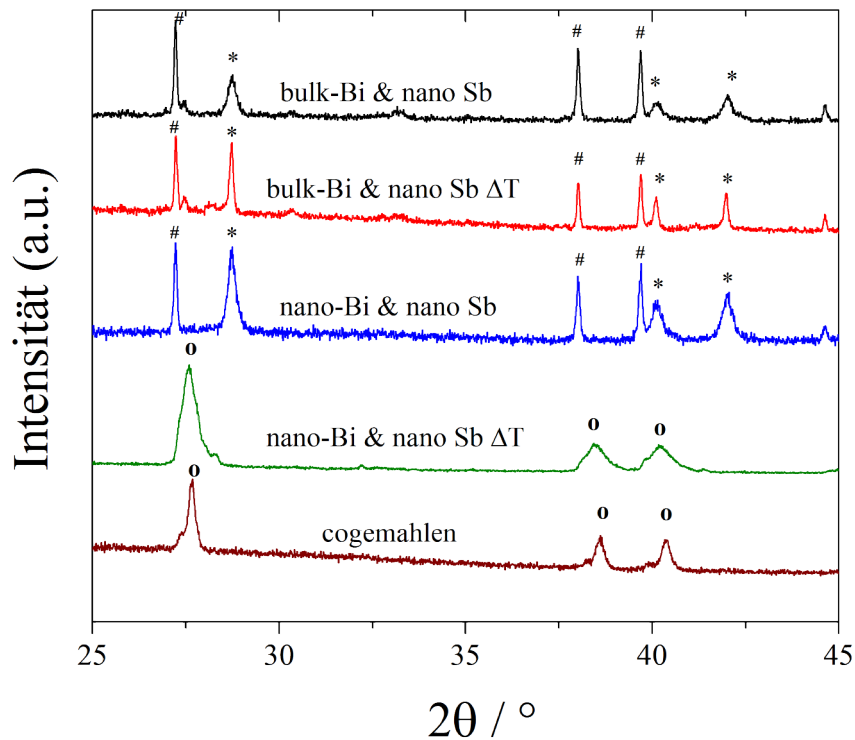


Abb. 6.3.: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme verschiedener Mischungen von Bi- und Sb-Partikeln mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$. *Bulk-Bi*: kommerziell erhältliches mikrokristallines Bi-Pulver; *nano-Bi*: kugelmahlene Bi-Nanopartikel; *nano-Sb*: kugelmahlene Sb-Nanopartikel. Der Zusatz ΔT gibt an, dass die entsprechende Mischung für 1 h auf 350 °C erhitzt wurde. Die Symbole an den Reflexen zeigen die Zugehörigkeit zu Bismut (#), Antimon (*) oder $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (o).

In Abb. 6.4. sind TEM-Aufnahmen verschiedener Partikelmischungen vor und nach dem Temperaturschritt dargestellt. Durch die Anwendung des Temperaturprogramms ergibt sich keine Vergrößerung der Partikel im Vergleich zu den Mischungen ohne anschließenden Temperaturschritt. Danach sind jedoch keine scharfen Kanten mehr an den Partikeln zu beobachten, was dafür spricht, dass die Probe - zumindest teilweise - geschmolzen wurde. Die Ausbildung einer Bismut-Matrix mit darin eingeschlossenen Antimon-Nanopartikeln kann allerdings anhand der Röntgen- und TEM-Aufnahmen nicht bestätigt werden.

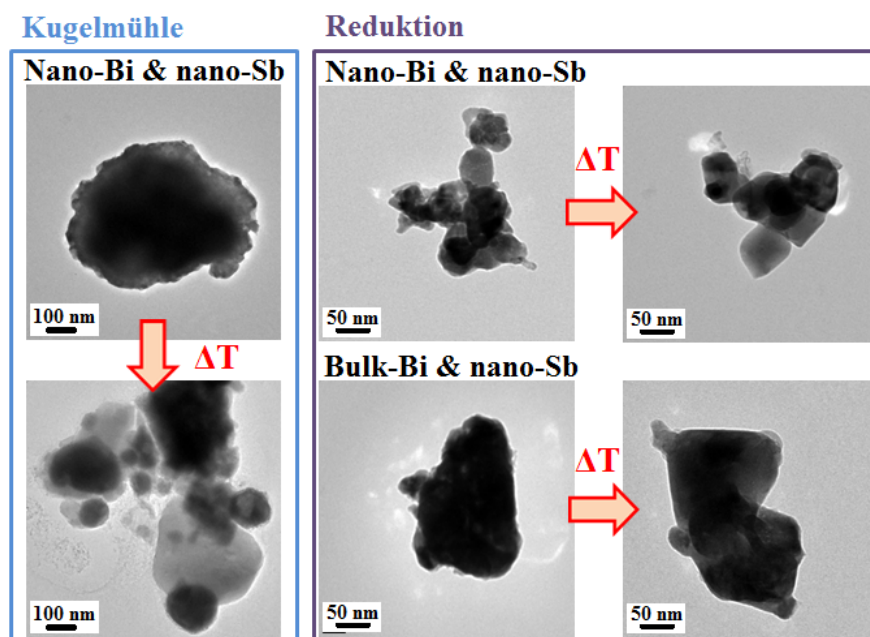


Abb. 6.4.: TEM-Aufnahmen verschiedener Mischungen von Bi- und Sb-Partikeln mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$. *Kugelmühle*: die Partikel wurden durch Kugelmahlen der Elemente hergestellt; *Reduktion*: die Partikel wurden durch Reduktion der Metallchloride in THF hergestellt; *Bulk-Bi*: kommerziell erhältliches mikrokristallines Bi-Pulver.

6.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Zur Analyse der thermoelektrischen Eigenschaften der Partikelmischungen wurden bei Raumtemperatur durch uniaxiales Pressen Presslinge mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt. Es soll untersucht werden, ob die Partikelmischungen eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften im Vergleich zu den Legierungen aus Kapitel 3 und 4 hervorrufen.

6.1.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrischen Leitfähigkeiten der (co-)reduzierten Proben liegen deutlich unter denen der (co-)gemahlenen Proben. Die höchste Leitfähigkeit der durch Reduktion hergestellten Proben weist die Mischung aus *bulk*-Bismut und nano-Antimon nach dem Schmelzen von Bismut auf. Eine entsprechende Probe konnte für die durch Kugelmahlen hergestellten Proben nicht gemessen werden, es liegt aber nahe, dass eine solche Probe auch hier die höchste

Leitfähigkeit aufgewiesen hätte. Durch das Schmelzen wachsen die Bismutpartikel, was zu einer Verringerung der Anzahl an Korngrenzen führt. Dadurch verringert sich ebenfalls die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen und die elektrische Leitfähigkeit steigt. Eine einfache Mischung von *bulk*-Bismut und nano-Antimon ohne Schmelzen des Bismuts erzielt diesen Effekt nicht. Über beide Synthesemethoden werden hier die geringsten Werte der elektrischen Leitfähigkeit erhalten.

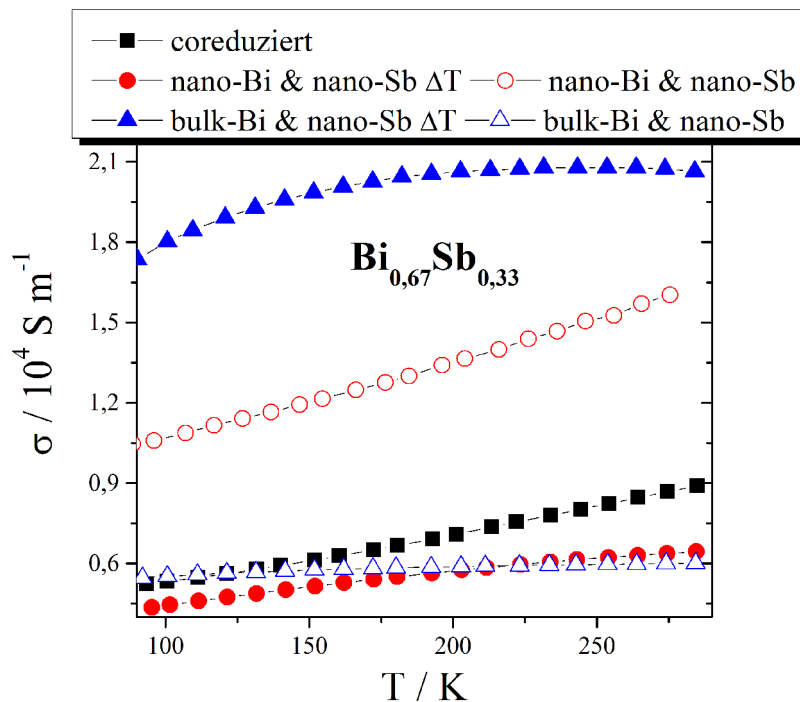


Abb. 6.5.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Reduktion der Metallchloride und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine coreduzierte $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Legierung dargestellt.

Eine einfache Mischung der beiden Sorten Nanopartikel zeigt für beide Synthesemethoden eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Die Mischung enthält ausschließlich Bismut- und Antimonpartikel, die jeweils eine höhere Leitfähigkeit als die Legierung besitzen. Daher sind die Werte höher als die der coreduzierten bzw. cogemahlenen Probe (um bis zu 78 bzw. 40%). Ein anschließender Temperaturschritt verringert die elektrische Leitfähigkeit wieder auf Werte unterhalb derer der coreduzierten/cogemahlenen Probe, was auf die Entstehung der Legierung zurückgeführt werden kann. Da durch die Temperaturbehandlung keine Legierung

mit vergleichbarer Homogenität entsteht wie bei der Coreduktion bzw. dem Cokugelmahlen fällt die elektrische Leitfähigkeit geringer aus als die der coreduzierten bzw. cogemahlten Probe.

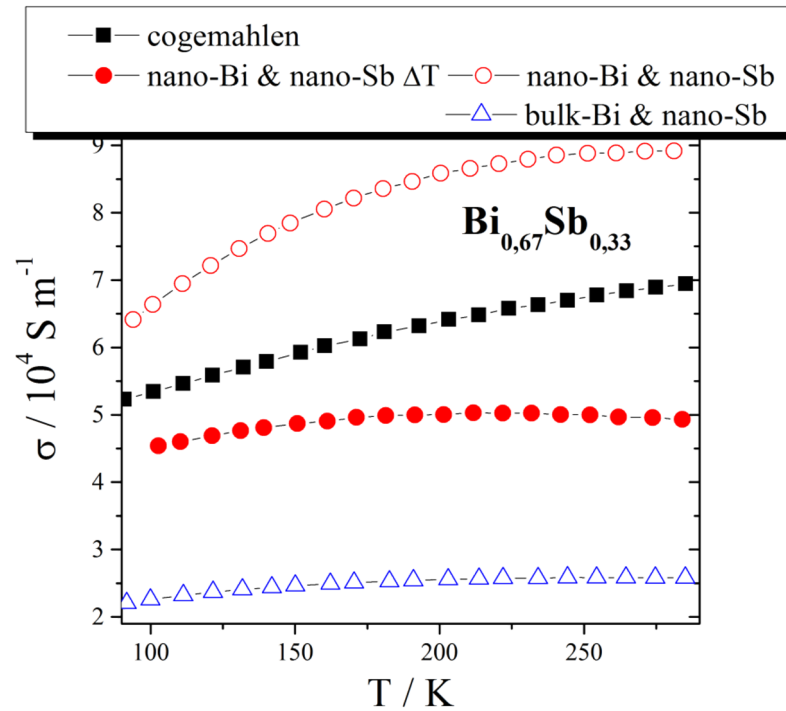


Abb. 6.6.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Kugelmahlen der Elemente und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine cogemahlene $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Legierung dargestellt.

6.1.2.2. Seebeck-Koeffizient

Die Legierungen verfügen bei beiden Syntheseansätzen über die höchsten Beträge der Seebeck-Koeffizienten. Dabei zeigt sich, wie bereits in Kapitel 3.1.2.2. beobachtet, keine Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Homogenität der Probe. Die coreduzierte und die cogemahlene Probe verfügen daher über ähnliche Werte wie die Legierungen, die über die Temperaturbehandlung der Mischungen von nano-Bismut mit nano-Antimon entstanden sind. Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten der Mischungen aus *bulk*-Bismut und nano-Antimon weist in beiden Ansätzen mit 10 bis 25 $\mu\text{V K}^{-1}$ die geringsten Werte auf, gefolgt von den entsprechenden Mischungen nach der Temperaturbehandlung.

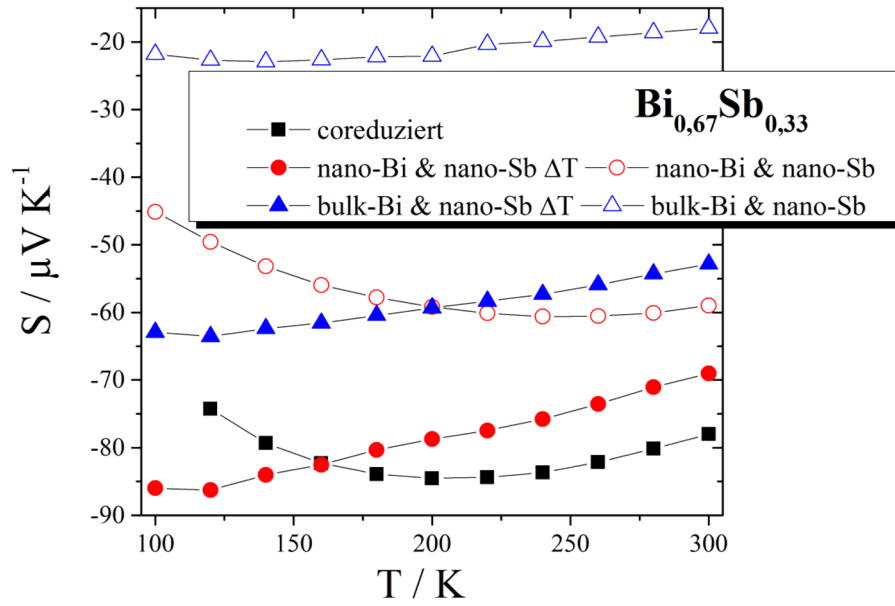


Abb. 6.7.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Reduktion der Metallchloride und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine coreduzierte $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Legierung dargestellt.

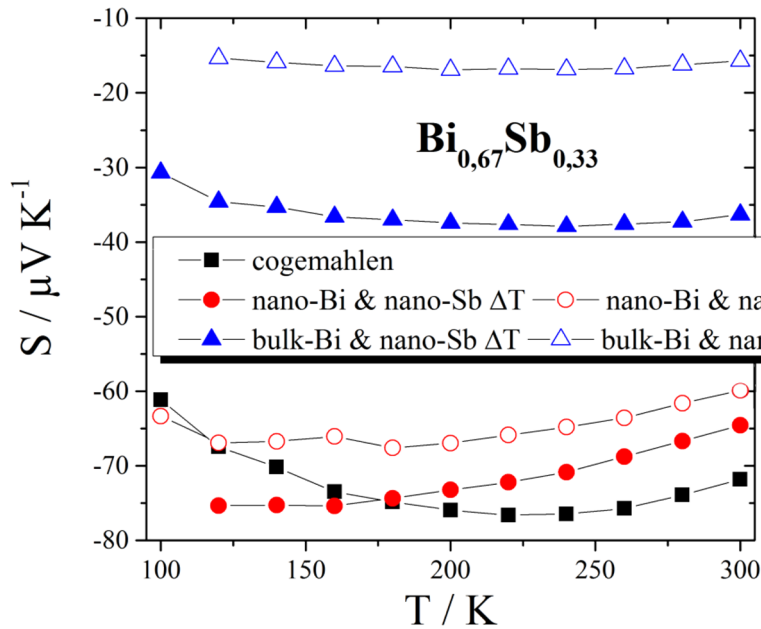


Abb. 6.8.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Kugelmahlen der Elemente und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine cogemahlene $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Legierung dargestellt.

6.1.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit durch erhöhte Phononenstreuung kann auf zwei Arten erreicht werden: durch Streuung der akustischen Phononen an Korngrenzen oder durch Streuung der optischen Phononen durch Legierungsbildung.⁵³ An Hand von Silizium konnte gezeigt werden, dass die akustischen Phononen dabei den Großteil der Wärme transportieren.¹³⁴ Die Streuung an Korngrenzen sollte daher das effektivere Mittel zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit sein als die Ausbildung einer Legierung.

Jene Proben, die aus *bulk*-Bismut hergestellt wurden, verfügen über die wenigsten Korngrenzen, weshalb deren Wärmeleitfähigkeit mit 4 bis 5 W m⁻¹ K⁻¹ bei 20 °C relativ hoch ist. Hier besitzt die Mischung aus *bulk*-Bismut mit reduzierten Antimonpartikeln zudem eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die Mischung mit kugelmahlenen Antimonpartikeln.

Die Werte der übrigen kugelmahlenen Proben liegen mit 2,5 bis 4,25 W m⁻¹ K⁻¹ bei 20 °C deutlich über denen der reduzierten Proben mit 1,6 bis 3,25 W m⁻¹ K⁻¹. Dieses Verhalten wurde bereits bei der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet und war auf Grund des Wiedemann-Franz-Gesetzes auch für die Wärmeleitfähigkeit zu erwarten.

Sowohl die einfachen Mischungen der Nanopartikel als auch die coreduzierte bzw. cogemahlene Probe weisen die geringsten Wärmeleitfähigkeiten auf. Anhand der Röntgendiffraktogramme (Abb. 6.2. und 6.3.) war zu sehen, dass im Falle der Mischungen der Nanopartikel tatsächlich beide Elemente nebeneinander vorliegen und keine Legierung gebildet wurde und im Falle der coreduzierten/cogemahlenen Probe eine Legierung gebildet wird. Dass die Mischungen mit den Legierungen vergleichbare Werte der Wärmeleitfähigkeit aufweisen, zeigt, dass die Phononenstreuung durch die Korngrenzen den größten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat. Eine zusätzliche Legierungsbildung hat hier keinen weiteren reduzierenden Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Es bleibt allerdings zu beachten, dass in den Mischungen lokale Massendifferenzen vorhanden sind, die den Phononen-streuenden Massedifferenzen in einer Legierung ähnlich sind. Die Gebiete mit einheitlicher Masse sind in den Mischungen lediglich größer und in jedem Fall durch Korngrenzen voneinander getrennt.

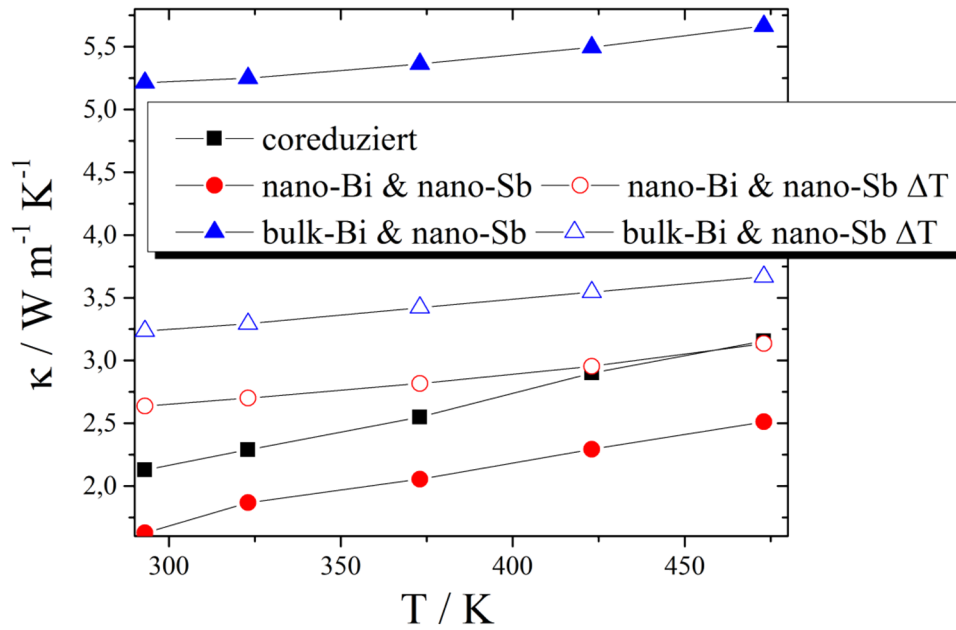


Abb. 6.9.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Reduktion der Metallchloride und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine coreduzierte $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Legierung dargestellt.

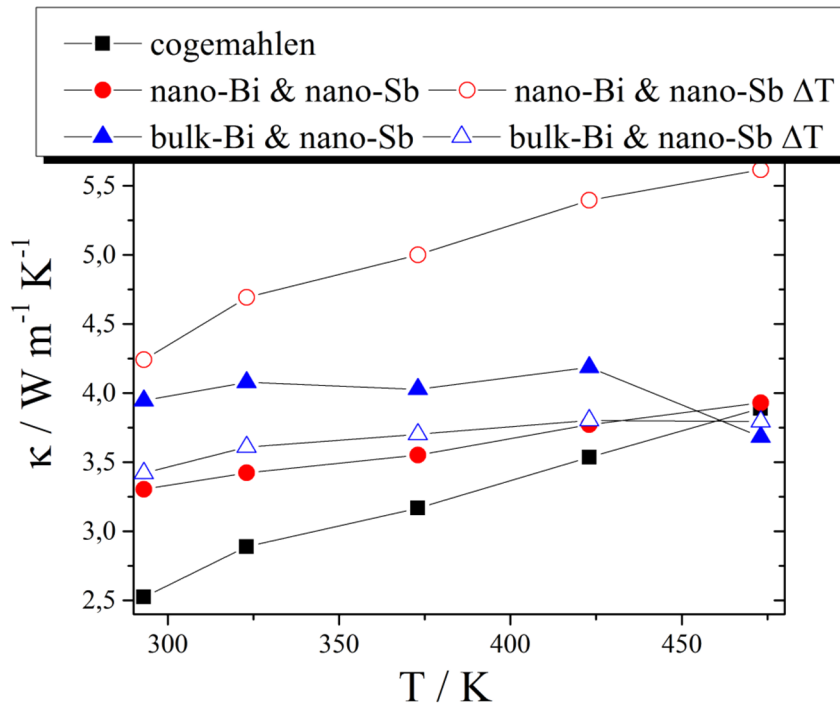


Abb. 6.10.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Kugelmahlen der Elemente und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine cogemahlene $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ -Legierung dargestellt.

6.1.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Die thermoelektrischen Gütezahlen der Mischungen mit reduzierten Partikeln sind in Tab. 6.1. und die der Mischungen mit kugelmahlenen Partikeln in Tab. 6.2. aufgelistet. Im Falle der Mischungen mit reduzierten Partikeln zeigt sich, dass diese wesentlich geringere ZT -Werte aufweisen als eine entsprechend zusammengesetzte coreduzierte Probe. Die Ursache hierfür ist eine simultane Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten.

Mischungen aus kugelmahlenen Proben zeigen ebenfalls eine Verringerung der ZT -Werte im Vergleich zu einer entsprechend zusammengesetzten mechanisch legierten Probe. Der Unterschied zwischen Legierung und Partikelmischungen fällt jedoch deutlich geringer aus als bei den reduzierten Proben.

Auf die Verwendung von *bulk*-Bismut als Edukt ist jedoch in beiden Fällen zu verzichten. Hier betragen die ZT -Werte jeweils nur ein Hundertstel der Werte der Legierungen, was hauptsächlich durch den geringen Betrag der Seebeck-Koeffizienten verursacht wird.

Probe	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT
coreduziert	-78	29362	2,120	0,0253
nano-Bi & nano-Sb	-59	16030	1,748	0,0096
nano-Bi & nano-Sb ΔT	-69	6442	2,457	0,0037
bulk-Bi & nano-Sb	-18	6005	3,232	0,0002
bulk-Bi & nano-Sb ΔT	-53	20639	5,215	0,0033

Tab. 6.1.: Thermoelektrische Messgrößen und berechnete Gütezahl ZT verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Reduktion der Metallchloride und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln bei Raumtemperatur.

Probe	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT
cogemahlen	-72	69431	2,526	0,0426
nano-Bi & nano-Sb	-60	89265	3,306	0,0290
nano-Bi & nano-Sb ΔT	-65	49298	4,242	0,0186
bulk-Bi & nano-Sb	-16	25804	3,946	0,0004

Tab. 6.2.: Thermoelektrische Messgrößen und berechnete Gütezahl ZT verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}$ hergestellt durch Kugelmahlen der Elemente und anschließendem Mischen von Bi- und Sb-Partikeln bei Raumtemperatur.

6.2. Versuche zur Schmelzprozedur

Im vorangegangenen Abschnitt konnte leider keine Ausbildung einer Bismut-Matrix mit darin eingeschlossenen Antimon-Partikeln erreicht werden. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Mischung aus nanokristallinen, kugelmahlenen Bismutpartikeln mit ebenfalls nanokristallinen, kugelmahlenen Antimonpartikeln die für thermoelektrische Anwendungen vielversprechendste Kombination an Edukten ist. Wie anhand der Röntgen-Diffraktogramme zu sehen war, kam es nach einer Behandlung der Partikel bei 350 °C für 1 h zur Bildung einer Legierung. Der Zeitraum war anscheinend ausreichend lange gewählt, dass es zur Diffusion von Antimon in die Bismutpartikel kam. Eine Änderung des Temperaturprogramms mit kürzerer Schmelzdauer bei gegebenenfalls höherer Temperatur könnte zur Ausbildung einer Bismut-Matrix mit Antimonpartikeln führen. Auf Grund der wenig vielversprechenden Ergebnisse der Vorversuche, wurden keine weiteren Mischungen reduzierter Partikel hergestellt. Die ersten Versuche wurden zudem mit einem relativ hohen Antimongehalt unternommen, um mögliche Effekte deutlich erkennbar zu machen. Nun sollen die erhaltenen Ergebnisse auf eine vielversprechendere Zusammensetzung für thermoelektrische Anwendungen übertragen werden. Dazu werden Mischungen der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ aus verschieden lang gemahlenen Ausgangspartikeln hergestellt und jeweils drei verschiedenen Temperaturbehandlungen unterzogen. Im Einzelnen werden die Proben für 20 min bei 350 °C, für 5 min bei 450 °C und für 20 min bei 450 °C erhitzt.

6.2.1. Strukturelle Eigenschaften

Aus Kombination verschieden lang gemahlener Bismutpartikel mit ebenfalls verschieden lang gemahlenden Antimonpartikeln wurden Mischungen hergestellt, die jeweils drei unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unterzogen wurden. Wie der Tab. 6.3. zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Kristallitgrößen von Bismut beziehungsweise Antimon nach verschiedenen Mahldauern kaum. In den Bismutproben ist ein leichter Anstieg der Kristallitgröße mit der Mahldauer zu beobachten, in den Antimonproben bleibt die Kristallitgröße unter Berücksichtigung des Messfehlers konstant.

Partikel	Mahldauer	Kristallitgröße
Bismut	10 h	65
Bismut	20 h	77
Antimon	5 h	31
Antimon	10 h	39
Antimon	20 h	36

Tab. 6.3.: Kristallitgrößen der verschiedenen Ausgangsmaterialien in Abhängigkeit von der Mahldauer nach der Scherrerformel.¹¹⁰

In Abb. 6.11. sind exemplarisch die Röntgendiffraktogramme der Mischungen aus 10 h gemahlenem Bismut und 20 h gemahlenden Antimon nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen dargestellt. Eine entsprechende Abhängigkeit vom Schmelzvorgang zeigen alle Mischungen.

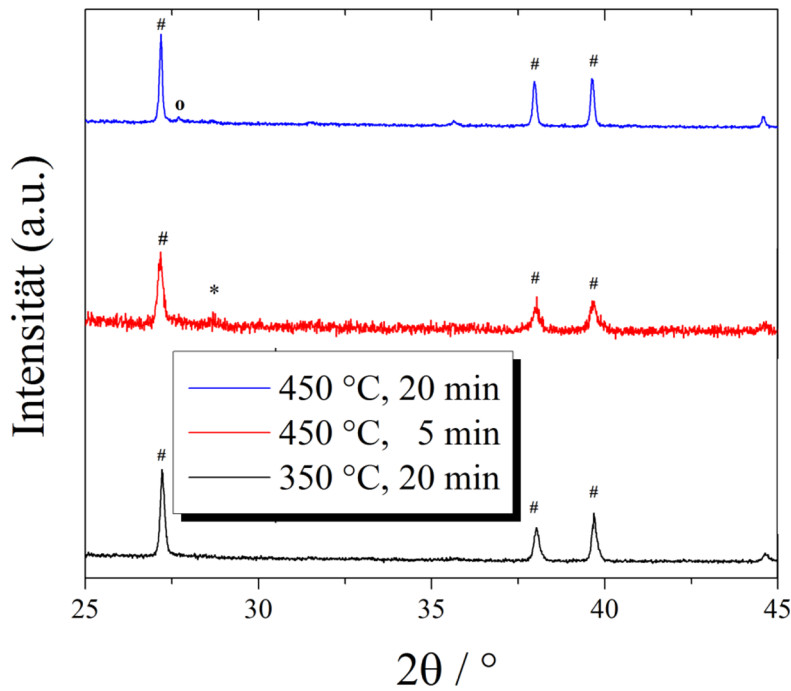


Abb. 6.11.: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme verschiedener Mischungen von Bi- und Sb-Partikeln mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ nach verschiedenen Temperaturbehandlungen. Die Symbole an den Reflexen zeigen die Zugehörigkeit zu Bismut (#), Antimon (*) oder $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (o).

Das Diffraktogramm der 20 min bei 350 °C behandelten Proben zeigt ausschließlich die Reflexe reinen Bismuts. Die Tatsache, dass im Diffraktogramm weder Antimon- noch $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Reflexe zu sehen sind, spricht dafür, dass sich eine Bismutmatrix um die Antimonpartikel herum gebildet hat. Diese Matrix verfügt über eine wesentlich höhere Streukraft als die Antimon-Nanopartikel, sodass diese nicht mehr sichtbar sind. Eine Temperaturbehandlung von nur fünf Minuten bei 450 °C reicht hingegen nicht aus, um eine vollständige Umhüllung von Antimon mit Bismut zu erreichen, eine geringe Menge Antimon ist noch detektierbar. Eine längere Temperaturbehandlung bei 450 °C induziert die Ausbildung einer Legierung, die röntgenografisch nachgewiesen werden kann. Bei einer längeren Zeit bei hohen Temperaturen setzt die Diffusion von Antimon in das geschmolzene Bismut ein, wodurch sich um die Antimonpartikel herum eine Legierung bildet.

Zur detaillierteren Untersuchung der Vorgänge während des Schmelzens wurden von allen Proben REM-Aufnahmen angefertigt. Wie in Abb. 6.12. beispielhaft zu sehen ist, lassen sich mit einem Sekundärelektronen-Kontrast verzerrt oktaedrische Strukturen erkennen und entsprechende Aufnahmen mit Rückstreuelektronen-Kontrast zeigt, dass diese Strukturen über eine geringere Elektronendichte verfügen. Zur abschließenden Analyse wurden zudem EDX-Messungen durchgeführt, die bestätigen, dass es sich um Antimonpartikel handelt.

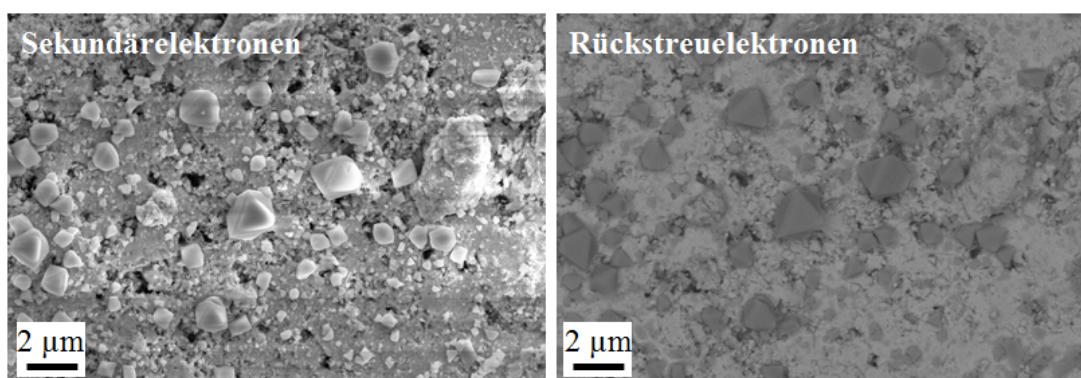


Abb. 6.12.: REM-Aufnahmen einer Mischung von Bismutpartikeln (hergestellt durch 10stündiges Kugelmahlen) mit Antimonpartikeln (hergestellt durch 5stündiges Kugelmahlen) nach dem Erhitzen im Ofen für 20 min bei 450 °C. Der gleiche Ausschnitt ist einmal mit Sekundärelektronenkontrast und einmal mit Rückstreuelektronenkontrast aufgenommen.

Welche Unterschiede in der Struktur der Proben die Temperaturbehandlung hervorruft, ist in Abb. 6.13. am Beispiel der Mischung aus 10 Stunden gemahlenem Bismut und 5 Stunden gemahlenem Antimon zu sehen. Nach 20 min bei 350 °C lassen sich Antimonstrukturen mit einer Größe zwischen unter einem und 3 µm erkennen. Die Größenverteilung ist somit sehr breit und die Form der Partikel variiert ebenfalls. Nach 5 min bei 450 °C zeigen sich fein verteilte Antimonpartikel, die zum Teil eine verzerrt oktaedrische Form annehmen. Nach 20 min sind diese Partikel deutlich gewachsen und verfügen über Größen von durchschnittlich einem Mikrometer. Die Bismutmatrix erscheint zudem nach 20 min bei 450 °C wesentlich homogener als nach sowohl 5 min bei 450 °C als auch 20 min bei 350 °C.

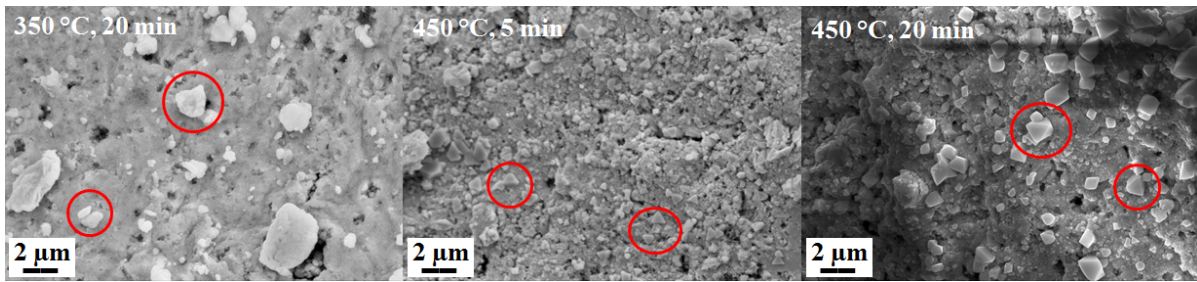


Abb. 6.13.: REM-Aufnahmen einer Mischung von Bismutpartikeln (hergestellt durch 10stündiges Kugelmahlen) mit Antimonpartikeln (hergestellt durch 5stündiges Kugelmahlen) nach 20 min bei 350 °C, 5 min bei 450 °C bzw. 20 min bei 450 °C im Ofen (rote Kreise: Antimonpartikel).

Die Mahldauer der Edukt-Antimonpartikel zeigt trotz gleichbleibender Kristallitgröße einen Einfluss auf die Struktur der Mischungsproben. Die Größe der Antimonpartikel innerhalb des Produkts nimmt mit steigender Mahldauer der Edukt-Antimonpartikel deutlich ab.

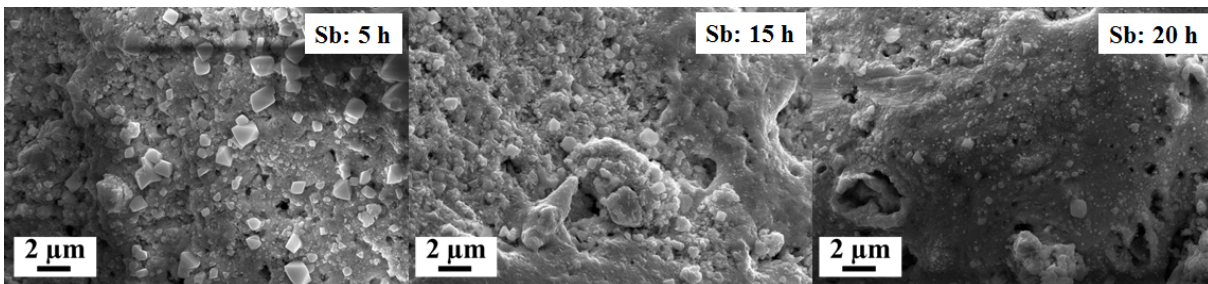


Abb. 6.14.: REM-Aufnahmen von Mischungen von Bismutpartikeln (hergestellt durch 10stündiges Kugelmahlen) mit verschieden lang gemahlenen Antimonpartikeln nach 20 min bei 450 °C im Ofen.

6.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Die thermoelektrischen Eigenschaften zweier Einschlussverbindungen der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ wurden mit denen einer kugelgemahlenen Probe entsprechender Zusammensetzung verglichen. Dazu wurden jene Mischungen gewählt, die 20 min bei 450 °C behandelt wurden. Als Ausgangsmaterialien wurden durch zehnstündiges Mahlen hergestelltes Bismut und durch fünf- bzw. zwanzigstündiges Mahlen hergestelltes

Antimon verwendet. Das 10 Stunden gemahlene Bismut wurde gewählt, da es über eine geringere Kristallitgröße verfügt als das 20 Stunden gemahlene Bismut (vgl. Tab. 6.3.). Die Kristallitgrößen von 5 Stunden und 20 Stunden gemahlenem Antimon unterscheiden sich zwar nicht, aber es zeigen sich Unterschiede in der Struktur der damit erhaltenen Einschlussverbindungen. Es wurden daher beide Edukte untersucht. Die Wahl des Temperaturprogramms fiel auf 20 min bei 450 °C, da die Röntgendiffraktogramme der mit diesem Programm behandelten Proben keine Reflexe von Antimon zeigen und die REM-Aufnahmen deutliche Antimonstrukturen in einer Bismutmatrix zeigen.

6.2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Einschlussverbindungen liegen deutlich über dem Wert der mechanisch legierten $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Probe. Trotz der Einschlüsse von Antimon, die als Streuzentren für Ladungsträger fungieren, verringert sich die Gesamtstreuung der Ladungsträger, da die geschmolzene Bismutmatrix über weniger Korngrenzen verfügt als die nanostrukturierte Legierung. Reines Bismut, das im Falle der Einschlussverbindungen hauptsächlich den Ladungstransport übernimmt, verfügt zudem über eine höhere Leitfähigkeit als $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$. Als Folge dieser beiden Effekte erhöht sich die Leitfähigkeit der Einschlussverbindungen zum Teil um über 100% im Vergleich zur mechanisch legierten Probe. Die Einschlussverbindung aus 10 Stunden gemahlenem Bismut und 5 Stunden gemahlenem Antimon verfügt über die höhere Leitfähigkeit der beiden Mischungsproben. Wie anhand der REM-Aufnahmen gezeigt werden konnte liegen in dieser Einschlussverbindung wenige große Antimonpartikel vor, die entsprechend weniger stark streuen als die vielen kleineren Antimonpartikel in der Einschlussverbindung aus 20 Stunden gemahlenem Antimon.

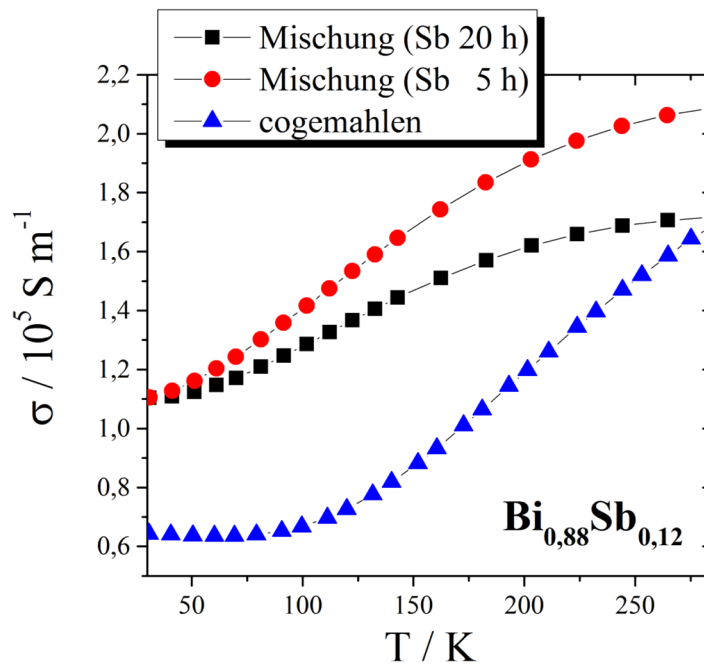


Abb. 6.15.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ hergestellt durch Mischen von 10 h gemahlene Bi- und 5 bzw. 20 h gemahlene Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine cogemahlene $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Legierung dargestellt.

Die höhere elektrische Leitfähigkeit der Einschlussverbindungen liegt in einer höheren Ladungsträgerkonzentration begründet. Bei niedrigen Temperaturen liegt die Ladungsträgerkonzentration der Mischungen dreimal höher als die der Legierung, bei 280 K beträgt der Unterschied nur noch 33% (vgl. Abb. 6.16.). Dies erklärt auch die Annäherung der elektrischen Leitfähigkeiten von Legierung und Mischungen bei mittleren Temperaturen.

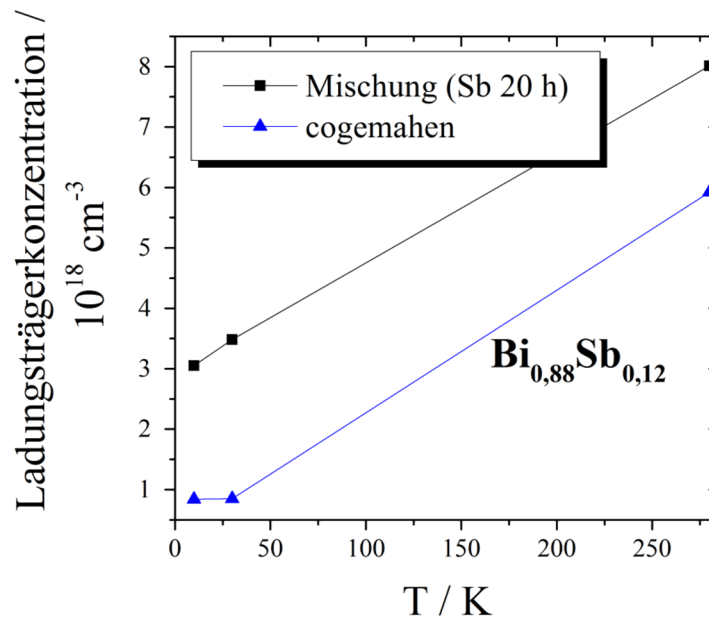


Abb. 6.16.: Verlauf der Ladungsträgerdichte verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ hergestellt durch Mischen von 10 h gemahlenen Bi- und 20 h gemahlenen Sb-Partikeln bzw. durch Co-Kugelmahlen in Abhängigkeit von der Temperatur.

6.2.2.2. Seebeck-Koeffizient

Die Seebeck-Koeffizienten der beiden Einschlussverbindungen unterscheiden sich über den gesamten Temperaturbereich um maximal 10%. Dabei verfügt die Einschlussverbindung aus 20 Stunden gemahlenem Antimon über die betragsmäßig höheren Seebeck-Koeffizienten. Im Vergleich mit der mechanisch legierten Probe sind die Seebeck-Koeffizienten jedoch um bis zu 50% schlechter, was auf die höhere Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden kann. Da der Seebeck-Koeffizient quadratisch in die Berechnung des ZT -Wertes eingeht, führt eine Verschlechterung um 50% in aller Regel auch zu verschlechterten ZT -Werten.

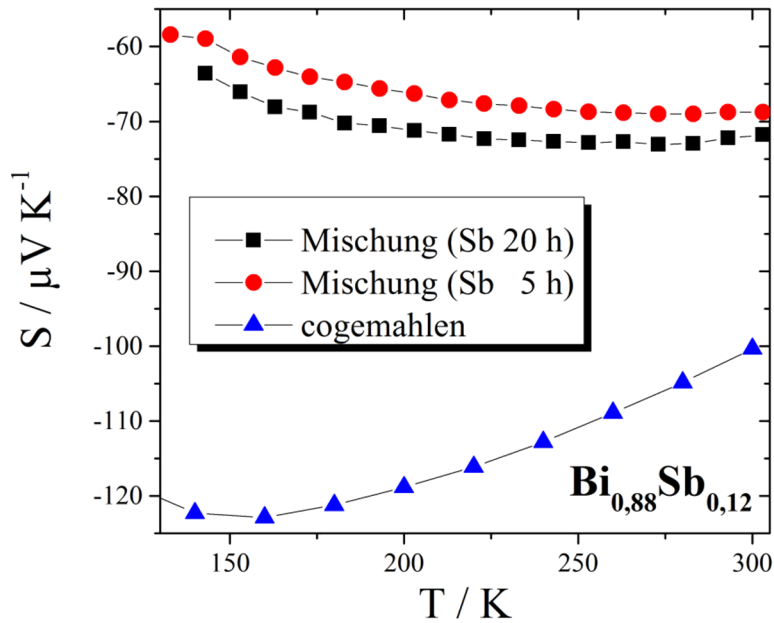


Abb. 6.17.: Verlauf der Seebeck-Koeffizienten verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ hergestellt durch Mischen von 10 h gemahlenen Bi- und 5 bzw. 20 h gemahlenen Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine cogemahlene $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Legierung dargestellt.

6.2.2.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Einschlussverbindungen zeigt im Gegensatz zur mechanisch legierten Probe keine Zunahme mit der Temperatur. Die Ursache hierfür ist die durch die Temperaturbehandlung geschmolzene und dadurch makroskopische Bismutmatrix, die halbmetallischen Charakter aufweist. Bereits bei der elektrischen Leitfähigkeit hat sich gezeigt, dass oberhalb 280 K keine Zunahme mehr mit zunehmender Temperatur erfolgt (vgl. Abb. 6.15.), also kein halbleitendes Verhalten auftritt. Die Wärmeleitfähigkeit der cogemahlenen Probe steigt hingegen mit steigender Temperatur. Dies führt dazu, dass unterhalb 370 K die Einschlussverbindungen eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen und oberhalb 370 K die cogemahlene Probe.

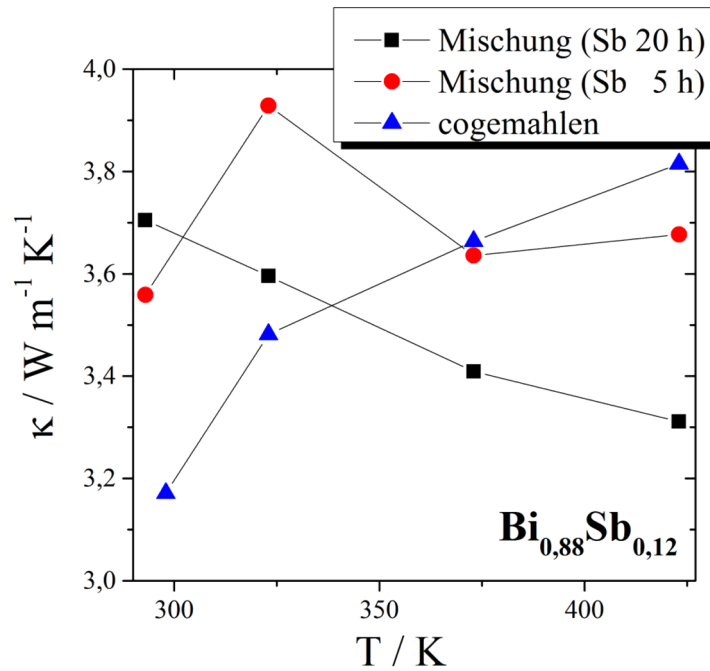


Abb. 6.18.: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ hergestellt durch Mischen von 10 h gemahlenen Bi- und 5 bzw. 20 h gemahlenen Sb-Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich ist eine cogemahlene $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Legierung dargestellt.

6.2.2.4. Thermoelektrische Gütezahl ZT

Aus den oben gezeigten Daten wurden die ZT -Werte der beiden Einschlussverbindungen nach Gl. 1 berechnet und mit dem einer cogemahlenen $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Probe verglichen. Die Einschlussverbindungen weisen im Vergleich zu der cogemahlenen Probe auf Grund der wesentlich schlechteren Seebeck-Koeffizienten einen deutlich verringerten ZT -Wert auf. Zudem geht die gesteigerte elektrische Leitfähigkeit der Einschlussverbindungen mit einer gesteigerten Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur einher, weshalb hier kein positiver Effekt auf den ZT -Wert resultiert.

Probe	$S / \mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma / \text{S m}^{-1}$	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ZT
cogemahlen	-102	169017	3,171	0,166
Sb 20 h gemahlen	-72	171715	3,705	0,072
Sb 5 h gemahlen	-69	208804	3,559	0,083

Tab. 6.4.: Thermoelektrische Messgrößen und berechnete Gütezahl ZT verschiedener Bi-Sb-Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ hergestellt durch Mischen von 10 h gemahlenen Bi- und 5 bzw. 20 h gemahlenen Sb-Partikeln bei Raumtemperatur. Zum Vergleich ist eine cogemahlene $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ -Legierung aufgeführt.

Zusammenfassend konnte zwar durch ein geeignetes Temperaturprogramm die Bildung einer Einschlussverbindung von Antimon-Partikeln in einer Bismut-Matrix erreicht werden, diese zeigt jedoch schlechtere thermoelektrische Eigenschaften als eine entsprechende Legierung. Auch die in Kap. 6.1. beschriebenen Mischungen von Bismut- und Antimonpartikeln zeigen keine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften. Die Ursache liegt in beiden Fällen in der Verschlechterung der Seebeck-Koeffizienten, die ihrerseits durch die im Vergleich zu den entsprechenden Legierungen erhöhten Ladungsträgerdichten verursacht wird. Eine Verbesserung der Seebeck-Koeffizienten durch das Filtern von Ladungsträgern mit niedriger Energie an den Korngrenzen konnte nicht beobachtet werden.

7. Vergleich der Syntheseverfahren für $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen

In den Kapiteln 3 und 4 wurden die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln hergestellt über Coreduktion und Kugelmahlen beschrieben. In Kapitel 5 wurde zudem der Einfluss der Pressbedingungen untersucht und in Kapitel 6 die Verwendung von Einschlussverbindungen. Nun sollen die Ansätze miteinander verglichen und die optimalen Bedingungen zur Herstellung zusammengefasst werden.

Die Coreduktion von BiCl_3 und SbCl_3 in THF erzeugt im Mittel 50 nm große Partikel mit einer Streuung von 20 bis 80 nm. Die Homogenität der so erhaltenen Partikel zeigt eine starke Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung, wobei bei einer Konzentration von $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ homogene Partikel erzeugt werden. Die Herstellung von stabilen und dichten Presslingen coreduzierter Partikel war über beide Pressverfahren nicht möglich. Die Presslinge sind brüchig und ihre relative Dichte schwankt mit Werten zwischen 73 und 96% erheblich, wobei kein Unterschied zwischen den Pressverfahren festgestellt werden konnte. Die thermoelektrischen Eigenschaften sind sowohl durch eine geringe elektrische Leitfähigkeit mit 1 bis $5 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$, als auch einen geringen Seebeck-Koeffizienten mit durchschnittlich $-60 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ gekennzeichnet. Obwohl die Wärmeleitfähigkeit mit bis zu $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gegenüber einkristallinen und mikrokristallinen Proben ebenfalls deutlich reduziert wird, kann der geringe Leistungsfaktor nicht kompensiert werden. Dadurch ergeben sich insgesamt ZT -Werte, die eine Verwendung coreduzierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Partikel als thermoelektrisches Material ausschließen.

Die Herstellung von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln in einer Kugelmühle erzeugt nach 20 Stunden Mahldauer mit einer Geschwindigkeit von 450 rpm in Edelstahl-Mahlwerkzeug durchschnittlich 70 nm große Partikel mit einer Größenverteilung zwischen 40 und 120 nm. Die Proben sind homogen und die Partikelgröße nimmt mit steigendem Antimongehalt ab. Die Herstellung von stabilen, dichten Presslingen ist sowohl über ein Kaltpress- wie auch ein Heißpress-Verfahren möglich, wobei sich weder die Dichte noch die Stabilität der Presslinge nach den verschiedenen Pressverfahren unterscheidet. Alle thermoelektrischen Größen zeigen eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung. Die maximalen ZT -Werte werden im Zusammensetzungsbereich zwischen 10 und 15 mol% Antimon erreicht. Diese sind trotz einer deutlich reduzierten Wärmeleitfähigkeit kugelmahlener Proben von

$2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ mit denen einkristalliner und mikrokristalliner Legierungen vergleichbar. Die Ursache hierfür ist die mit $2 \cdot 10^5 \text{ S m}^{-1}$ im Vergleich ebenfalls reduzierte elektrische Leitfähigkeit. Die Kompaktierung der Nanopartikel über ein Heißpress-Verfahren erzeugt durchschnittlich etwas geringere ZT -Werte als das Kaltpressen, was auf eine verringerte Ladungsträgerdichte und somit geringere elektrische Leitfähigkeit zurückgeführt werden kann.

Die Erhöhung der Mahldauer von 20 auf 50 Stunden kann die ZT -Werte bei Raumtemperatur um etwa 9 bis 15% erhöhen. Obwohl sich die Partikelgrößen durch die längere Mahldauer etwa verdoppeln, konnte kein systematischer Einfluss auf einen bestimmten Parameter gefunden werden. Insgesamt ist die Verbesserung der ZT -Werte im Vergleich zur Erhöhung der Synthesedauer gering. Die deutliche Erhöhung der Partikelgröße steht zudem dem Ziel der Reduktion der Wärmeleitfähigkeit durch Phononenstreuung an den Korngrenzen entgegen. Es empfiehlt sich daher die Synthese über 20stündiges Kugelmahlen.

Der Wechsel des Mahlwerkzeugs von Edelstahl zu Wolframcarbid führt zu keiner generellen Verbesserung der ZT -Werte. Die thermoelektrischen Parameter bleiben weitgehend unabhängig vom Mahlwerkzeug, vereinzelt lässt sich eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit beobachten. Durch die unbeabsichtigte Verunreinigung einzelner Proben mit Wolframcarbid hat sich jedoch eine deutliche Steigerung der ZT -Werte um 45% durch die Fremdphase gezeigt. Dabei ist die Verbesserung hauptsächlich durch eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit verursacht. Eine gezielte Optimierung der Fremdphase verspricht weiteres Steigerungspotential, da sowohl eine stärkere Reduktion der Wärmeleitfähigkeit durch Phononenstreuung als auch eine simultane Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch eine gut leitende Fremdphase möglich ist.

Die Herstellung von Einschlussverbindungen von Antimon-Partikeln in einer Bismut-Matrix ist durch die Verwendung kugelmahlener Bismut- und Antimon-Nanopartikel als Edukte und eine anschließende Temperaturbehandlung für 20 min bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich. Dabei entstehen $1 - 2 \text{ }\mu\text{m}$ große Antimonstrukturen in Bismut. Die thermoelektrischen Eigenschaften sind nicht mit denen einer Legierung zu vergleichen, da die Seebeck-Koeffizienten mit durchschnittlich $-70 \text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ erheblich verschlechtert werden. Zudem ist die Synthese, vor allem im Vergleich zur Synthese kugelmahlener Legierungen, sehr aufwendig.

Insgesamt hat sich die Synthese von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen durch 20stündiges Kugelmahlen mit Edelstahl-Mahlwerkzeug und anschließendes Kompaktieren der Pulver durch Kaltpressen als optimal für thermoelektrische Anwendungen herausgestellt.

8. Zusammenfassung

Die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften verschieden synthetisierter $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Proben wurden vorgestellt und diskutiert. Dabei wurden neben coreduzierten und kugelmahlenen $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen auch Einschlussverbindungen von Antimon-Partikeln in einer Bismut-Matrix untersucht. Die strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften coreduzierter und kugelmahlener wurden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Pressbedingungen untersucht. Zudem wurden für die coreduzierten Proben Untersuchungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung und für die kugelmahlenen Proben in Abhängigkeit von den Mahlbedingungen durchgeführt.

Die coreduzierten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Proben zeigen in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung deutliche Unterschiede in ihrer Struktur. Eine Konzentration von unter $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ führt zu inhomogenen Proben mit großen bismutreichen und kleinen antimonreichen Partikeln. Die coreduzierten Proben weisen mit elektrischen Leitfähigkeiten, die zwei Größenordnungen unter denen einkristalliner Proben liegen, insgesamt schlechte thermoelektrische Eigenschaften auf. Die ebenfalls verringerte Wärmeleitfähigkeit kann diesen Verlust nicht kompensieren. Auch durch den Wechsel des Pressverfahrens konnte keine Verbesserung der ZT -Werte erreicht werden.

Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ergab keinen systematischen Einfluss des Antimongehalts. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass andere Parameter wie die Dichte und die Homogenität der Proben nicht vollständig kontrolliert werden können. Diese üben einen zusätzlichen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften aus und erschweren die Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses des Antimongehalts.

Über die Synthese in einer Kugelmühle konnten homogene $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 70 nm hergestellt werden. Die thermoelektrischen Eigenschaften dieser $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen weisen einige Besonderheiten im Vergleich zu einkristallinen Proben auf. Reines Bismut zeigt durch das Kugelmahlen einen größeninduzierten Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter, der bisher nur in Nanodrähten beobachtet wurde. Die hier untersuchten Partikel sind somit klein genug um Größenquantisierungs-Effekte hervorzurufen. Ein entsprechender Halbmetall-Halbleiter-Übergang wurde auch in reduziertem Bismut gefunden. Zusätzlich ist der Zusammensetzungsbereich des Systems Bi-Sb, der halbleitende Eigenschaften zeigt, im Vergleich zu einkristallinen Legierungen (*bulk* und Nanodrähte) stark ausgeweitet. Während diese nur zwischen 7 und 22 mol% Antimon halbleitend sind, zeigen kugelmahlene Nanolegierungen zwischen 0 und 50 mol% Antimon halbleitendes Verhalten. Auch dieser Effekt wurde ebenfalls in coreduzierten Proben beobachtet.

Die thermoelektrischen Eigenschaften kugelmahlener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen weisen ein Optimum zwischen 10 und 15 mol% Antimon auf. Die Zusammensetzung $\text{Bi}_{0,87}\text{Sb}_{0,13}$ verfügt dabei mit einem ZT -Wert von 0,25 bei Raumtemperatur über die höchste thermoelektrische Gütezahl. Bei dieser Zusammensetzung wurde mit 41,6 meV auch die maximale Bandlücke des Systems Bi-Sb gefunden. Die Temperaturabhängigkeit der ZT -Werte zeigt zudem eine Verschiebung des optimalen Temperaturbereichs von 120 K für einkristalline Legierungen hin zu 280 K für kugelmahlene Nanolegierungen. Durch die Nanostrukturierung besteht damit die Möglichkeit $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen nicht mehr ausschließlich als thermoelektrisches Material bei tiefen Temperaturen zu verwenden.

Der Vergleich von einem Kaltpress- mit einem Heißpressverfahren ergab eine höhere Ladungsträgerdichte nach dem Kaltpressen, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit dieser Proben im Vergleich zu heißgepressten verändert. Insgesamt zeigt das Pressverfahren auf die elektrische Leitfähigkeit den stärksten Einfluss. Dies bedeutet, dass durch eine weitere Optimierung der Pressbedingungen eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und damit der ZT -Werte möglich ist. Im Hinblick auf die Verschiebung des optimalen Temperaturbereichs in Richtung Raumtemperatur könnte hierbei ein alternatives Materialsystem zu Bi_2Te_3 vorliegen, dass auf die Verwendung des giftigen Tellurs verzichtet.

Zusätzlich konnte in kugelmahlenden $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanolegierungen, die Wolframcarbid-Partikel enthielten, eine deutliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit beobachtet werden. Die

ZT-Werte dieser Proben waren 45% höher als die entsprechender reiner Legierungen. Bei geeigneter Wahl der Fremdphase sollten weitere Steigerungen der thermoelektrischen Eigenschaften möglich sein. Dies könnte ein Ansatzpunkt für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sein.

9. Summary

The structural and thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -nanoalloys have been presented and discussed. Co-reduced and ball-milled $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -alloys as well as composites of antimony particles in a bismuth-matrix have been studied in the process. These studies have been conducted in dependency of the composition and compacting conditions of co-reduced and ball-milled alloys. Additionally, co-reduced samples have been studied in dependency of their concentration while ball-milled samples have been studied in dependency of the milling conditions.

The co-reduced $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -alloys reveal strong structural differences depending on the concentration of the initial solution. A concentration lower than 0.09 mol L^{-1} results in inhomogeneous samples consisting of big bismuth-rich and small antimony-rich particles. In summary the co-reduced samples reveal a poor electrical conductivity, with values two orders of magnitude lower than those of single crystalline samples. The likewise lower thermal conductivity cannot compensate for this kind of loss. Even a change of the compacting conditions has been unable to achieve an improvement in the value of *ZT*.

The studies of thermoelectric properties in dependency of their composition did not reveal any systematical influence of the antimony content. Causal amongst other things is the inability to fully control the density and homogeneity of the samples, which thus pose an additional influence on the thermoelectric properties, making it difficult to evaluate the results regarding the influence of the antimony content.

Homogenous $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -alloys with an average particle size of 70 nm could be synthesized through ball-milling. Those alloys reveal some specific characteristics in regard to their thermoelectric properties in comparison to single crystal samples. Ball-milled nanocrystalline bismuth reveals a size induced transition from a semimetal to a semiconductor, which

previously could only be observed in nanowires. Consequently the studied particles are small enough to induce quantum confinement effects. A corresponding semimetal-semiconductor-transition could also be observed in nanocrystalline reduced bismuth. Additionally, the composition range of the Bi-Sb-system with semiconducting properties is greatly enlarged for nanoalloys in comparison to single crystals (bulk and nanowire). While single-crystals show semiconducting properties only in the composition range between 7 and 22 at.-% antimony, the ball-milled alloys show this behavior between 0 and 50 at.-% antimony. This effect also applies for co-reduced samples.

The thermoelectric properties of ball-milled $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -alloys reach their peak between 10 and 15 at.-% antimony. The composition $\text{Bi}_{0.87}\text{Sb}_{0.13}$ reveals the highest thermoelectric figure of merit at room temperature with a ZT -value of 0.25. This composition also reveals the largest band gap of the Bi-Sb-system with 41.6 meV. The temperature dependency of the value of ZT shows a shift of the optimal temperature range from 120 K for single crystalline alloys to 280 K for ball-milled nanoalloys. Thus $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -alloys gain other uses than solely low-temperature applications.

The comparison between a hot pressing and a cold pressing procedure shows a higher carrier concentration of the samples after cold pressing, which alters the electric conductivity in contrast to the hot-pressed samples. Recapitulatory, the pressing procedure showed its greatest influence on the electric conductivity. Which means optimizing the pressing procedure is a good way to start optimizing the electric conductivity and therefore the values of ZT . The shift of the optimal temperature range towards room temperature indicates that $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ might be an alternative material system to Bi_2Te_3 that does not use the poisonous tellurium.

Ball-milled $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -nanoalloys, which contained particles of tungsten carbide revealed a noticeable reduction of the thermal conductivity. The ZT -values of those samples have been increased by 45% compared to those of the corresponding pure alloy. With the careful selection of a second phase further increase in the thermoelectric properties should be possible. This could be a promising starting point for further research.

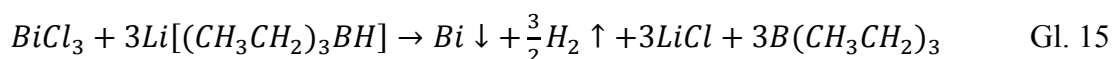
10. Experimenteller Teil

10.1. Synthesen durch Reduktion bzw. Coreduktion

Kommerziell erhältliches BiCl_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. SbCl_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) wurde auf Grund seines stark hygroskopischen Verhaltens vor der Synthese getrocknet. Dazu wurde das Pulver unter Vakuum bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ acht Stunden erhitzt. Aus dem getrockneten Pulver wurde mit wasserfreiem THF eine SbCl_3 -Lösung der Konzentration 1 mol L^{-1} hergestellt, welche unter Argon gelagert wurde.

Die Metallchloride wurden im gewünschten Mischungsverhältnis unter Argon in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) gemischt und mit 3 Äquivalenten $\text{Li}[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{BH}]$ (Sigma-Aldrich, „Super-Hydride“, 1 mol L^{-1} in THF) versetzt. Zur vollständigen Reaktion wurde die Lösung 30 min bei RT gerührt. Nachdem sich die Partikel abgesetzt hatten, wurde das THF mit einer Spritze entfernt und die Partikel wurden fünfmal mit je 30 mL wasserfreiem THF gewaschen, um die Nebenprodukte zu entfernen. Anschließend wurden die Partikel im Vakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit und 17 h bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonstrom getempert.

Die Reaktion verläuft nach Gleichung 15, wobei exemplarisch die Umsetzung zu reinem Bismut dargestellt ist.



10.2. Synthesen durch Kugelmahlen bzw. mechanisches Legieren

Die Synthesen wurden in den Planeten-Kugelmøhlen PM 100 und PM 200 der Firma Retsch hergestellt. Insgesamt 2,16 g Metallpulver im gewünschten Stoffmengenverhältnis (Bismut: Roth, $\geq 99,5\%$; Antimon: Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$) wurden zusammen mit vier Edelstahlkugeln ($d = 10\text{ mm}$) in einen 25 mL Edelstahl-Mahlbecher gegeben. Das Gewichtsverhältnis zwischen Kugeln und Edukten betrug dabei 7,5. Der geöffnete Mahlbecher wurde in einem Exsikkator dreimal evakuiert und mit Argon geflutet, schnell

verschlossen und in die Kugelmühle eingespannt. Die übliche Mahldauer betrug 20 h und die Geschwindigkeit 450 rpm.

Für die Versuche mit Wolframcarbid-Mahlwerkzeug wurden 5,086 g Metallpulver mit 5 Kugeln aus Wolframcarbid ($d = 10$ mm) in einem 50 mL Wolframcarbid-Mahlbecher 20 h mit 450 rpm gemahlen. Das Gewichtsverhältnis zwischen Kugeln und Edukten betrug ebenfalls 7,5.

Nach dem Mahlen wurden die Pulver unter Argonatmosphäre in Schlenkrohre überführt und darin 17 h bei 250 °C unter Argonstrom getempert.

10.3. Synthese der Einschlussverbindungen

Bismut- und Antimonpartikel wurden nach den in den Kap. 10.1. und 20.2. beschriebenen Verfahren getrennt voneinander hergestellt. Beide Partikelsorten wurden im gewünschten Stoffmengenverhältnis gemischt und die Mischung wurde in einem Schlenkrohr unter Argonstrom der jeweiligen Temperaturbehandlung unterzogen. Zum Teil wurde anstelle der entsprechend Kap. 9.1. bzw. 9.2. hergestellten Bismut-Nanopartikel kommerziell erhältliches Bismutpulver (Roth, $\geq 99,5\%$) ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Dieses wird an den entsprechenden Stellen als *bulk-Bismut* bezeichnet.

10.4. Herstellen der Presslinge

Die Presslinge wurden in der Regel durch 30 minütiges, uniaxiales Pressen mit einem Druck von 390 MPa bei Raumtemperatur hergestellt. Dazu wurde Presswerkzeug aus Edelstahl verwendet und es wurden Presslinge mit einem Durchmesser von 1,27 cm und einer durchschnittlichen Dicke von 1 mm erhalten.

Die als *heißgepresst* gekennzeichneten Proben wurden am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in einer Direkt-Sinter-Pressen hergestellt. Die Presstemperatur betrug 200 °C, der Pressdruck 40 MPa und die Pressdauer 6 min. Der Durchmesser der Presslinge betrug hierbei ebenfalls 1,27 cm und die Dicke etwa 1 mm.

Alle Presslinge wurden nach dem Pressvorgang für 17 h bei 200 °C unter Argonstrom getempert.

10.5. Analytische Methoden zur Charakterisierung

10.5.1. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Stoe Transmission Diffractometer System *STADI P* der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt aufgenommen. Als Strahlung diente $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$, die Generatorspannung betrug 40 kV und die Stromstärke 40 mA. Die Pulverproben wurden unter Argonatmosphäre in Kapillaren aus Lindemannglas mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm eingeschmolzen. Die Messung erfolgte in Debye-Scherrer-Geometrie. Der Messbereich betrug jeweils $2\theta = 20 - 80^\circ$ bei einer Schrittweite von $2\theta = 0,01^\circ$ und einer Messdauer von 180 s pro Schritt. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm WinXPOW.

Zur Bestimmung der Kristallitgrößen aus den Pulver-Diffraktogrammen wurde die Methode nach Scherrer verwendet. Mit Hilfe der nichtlinearen Reflexanpassung des Programms Origin wurden die genaue Reflexlage sowie die Halbwertsbreite des Reflexes bestimmt und in Gl. 16 eingesetzt.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\omega_{1/2} \cdot \cos(\Delta\theta)} \quad \text{Gl. 16}$$

(d : Kristallitgröße/ nm; k : Formfaktor (0,94); λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung/ nm; $\omega_{1/2}$: Halbwertsbreite des Reflexes/ rad; $\Delta\theta$: Reflexlage/ rad)

10.5.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem *CM 30* der Marke Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV aufgenommen. Die Proben wurden hierfür mit Ethanol versetzt, in einem Ultraschallbad aufgeschlämmt und einige Tropfen wurden auf ein Kupferdrahtnetz gegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels

wurden die Proben in das Elektronenmikroskop eingeschleust. Ein zusätzlicher *EDAX-PV 9900* Detektor der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, Taunusstein wurde zur Aufnahme von energiedispersiven Röntgenspektren (EDX) verwendet.

10.5.3. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde an verschiedenen Geräten bestimmt. Zum einen wurde die Thermodiffusivität der Proben nach dem Laser-Flash-Verfahren mit einem *XFA 500* der Firma Linseis bestimmt, woraus anschließend die Wärmeleitfähigkeit berechnet wurde. Hierfür wurden die in Tablettenform gepressten Proben mit Graphit besprüht und unter Vakuum in 50 °C-Schritten zwischen Raumtemperatur und 200 °C vermessen. Die Unterseite der Probe wurde bei jeder Temperaturstufe mit einem ca. 300 ms dauernden Xenonblitz bestrahlt und die Zeit bis zur Erwärmung der entgegengesetzten Oberfläche mit Hilfe eines Infrarotdetektors gemessen (vgl. Abb. 10.1.). Aus der Probendicke und der Zeit, die benötigt wird bis sich die Oberseite der Tablette erwärmt, wird die thermische Diffusivität berechnet.

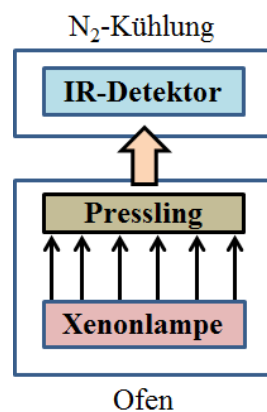


Abb. 10.1.: Schematische Darstellung des Prinzips der Messung der thermischen Diffusivität nach der Xenon-Flash-Methode.

Die Messung wurde für jede Temperaturstufe fünfmal wiederholt und die Werte wurden anschließend gemittelt. Die so ermittelte thermische Diffusivität wurde nach Gl. 17 in die Wärmeleitfähigkeit umgerechnet.

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad \text{Gl. 17}$$

(κ : Wärmeleitfähigkeit; α : thermische Diffusivität; ρ : Dichte; c_p : spezifische Wärmekapazität)

Die dafür benötigten Dichten der Tablette wurden mit Hilfe eines Pyknometers nach Gl. 18 gegen die Dichte von Wasser¹³⁵ bestimmt.

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Probe} - m_{leer}}{(m_{Wasser} - m_{leer}) - (m_{Probe \& Wasser} - m_{Probe})} \cdot \rho_{Wasser} \quad \text{Gl. 18}$$

($\rho_{Probe/Wasser}$: Dichte der Probe/von Wasser; m_{Probe} : Masse des mit Probe befüllten Pyknometers; m_{Wasser} : Masse des mit Wasser befüllten Pyknometers; m_{leer} : Masse des leeren Pyknometers; $m_{Probe \& Wasser}$: Masse des mit Probe und Wasser befüllten Pyknometers)

Die spezifische Wärmekapazität wurde bestimmt, indem für verschiedene Proben die molare Wärmekapazität mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (*DSC, Differential Scanning Calorimetry*) gemessen wurde (s. Anhang) und die erhaltenen Messwerte mit den entsprechenden molaren Massen in die spezifischen Wärmekapazitäten umgerechnet wurden.

Auf gleiche Weise wurde die Wärmeleitfähigkeit mit einem *Flashline 300 System* der Firma Anter bestimmt. Bei Temperaturen unterhalb 200 K wurde die Wärmeleitfähigkeit nach der Steady State Methode bestimmt. Dazu wurde eine Eigenkonstruktion des Arbeitskreise Bühler-Paschen der Technischen Universität Wien verwendet.¹³⁶

10.5.4. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde über den spezifischen Widerstand nach der van der Pauw-Methode¹³⁷ bestimmt. Die Methode eignet sich zur Messung beliebig geformter Proben, die folgende Bedingungen erfüllen:

- die Probe muss homogen sein
- sie darf keine Poren enthalten
- die Schichtdicke muss konstant sein
- die Kontakte müssen klein gegenüber den Abmessungen der Probe sein.

Der Messaufbau ist in Abb. 10.2. dargestellt.

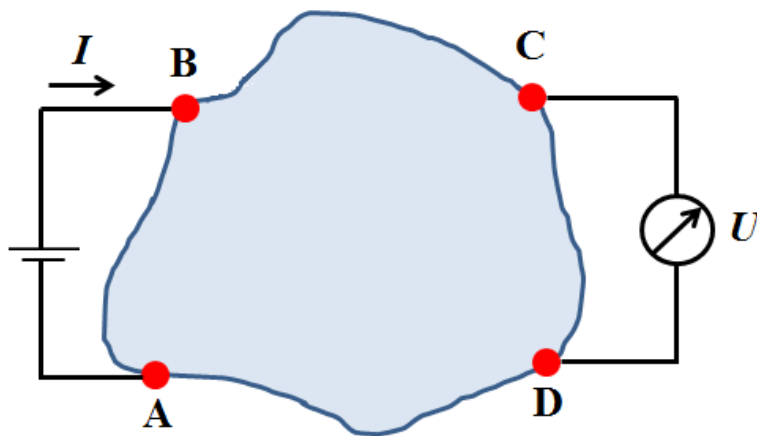


Abb. 10.2.: Schematische Darstellung der Messung einer beliebig geformten Probe nach der van der Pauw-Methode.

Zwischen den Kontakten A und B wird ein Strom angelegt und zwischen den Kontakten C und D die abfallende Spannung gemessen. Danach werden die Kontakte neu verbunden und zwischen B und C wird ein Strom angelegt und die Spannung zwischen D und A gemessen. Aus beiden Messungen werden die Widerstände $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ über das Ohm'sche Gesetz berechnet. Bei Kenntnis der Schichtdicke d der Probe kann über die Gl.19 der spezifische Widerstand der Probe berechnet werden. Mit $f(x)$ wird eine Korrekturfunktion bezeichnet, die Unterschiede in den beiden berechneten Widerständen berücksichtigt.⁷⁰

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right) \cdot f(x) \quad \text{Gl. 19}$$

(ρ : spezifischer Widerstand; d : Schichtdicke; $R_{AB,CD}$ bzw. $R_{BC,DA}$: Widerstand berechnet aus zwischen A und B bzw. B und C angelegtem Strom und zwischen C und D bzw. D und A gemessener Spannung; $f(x)$: Korrekturfunktion)

Aus dem spezifischen Widerstand kann anschließend die elektrische Leitfähigkeit über Gl. 20 bestimmt werden.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Gl. 20}$$

(σ : elektrische Leitfähigkeit; ρ : spezifischer Widerstand)

10.5.5. Seebeck-Koeffizient

Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wird direkt der Seebeck-Effekt ausgenutzt, der besagt, dass eine abgreifbare Spannung zwischen den Enden eines Materials direkt proportional zu dem Temperaturgradienten zwischen diesen Enden ist, der die Spannung hervorgerufen hat. Die Proportionalitätskonstante zwischen beiden Größen ist der Seebeck-Koeffizient (vgl. Gl. 9). Der schematische Aufbau der Messapparatur ist in Abb. 9.3. zu sehen. Die Probe wird so montiert, dass ihre beiden Enden jeweils auf einem Heizblock liegen. Die beiden Heizblöcke können unabhängig voneinander angesteuert werden, wodurch ein Temperaturgradient über die Probe erzeugt werden kann. An beide Enden der Probe werden zudem Thermopaare (NiCr/CuNi) angebracht, die der Messung der Temperatur an den Enden dienen. Dazu werden aus den gemessenen Thermospannungen U_{T1} und U_{T2} über in der Literatur zugängliche Wertetabellen¹³⁸ die Temperaturen T_1 und T_2 berechnet. Zudem wird über die Leitungen der Thermopaare zwei durch den Temperaturgradienten hervorgerufene Spannungen gemessen, U_{ThNiCr} und U_{ThCuNi} . Beide gemessenen Spannungen setzen sich aus den Beiträgen der Thermospannung der Probe und der Thermospannung von Chromel (NiCr) bzw. Konstantan (CuNi) zusammen. Um die Thermospannung der Probe zu bestimmen müssen die gemessene Spannung daher um die Anteile der Messleitungen korrigiert werden.¹³⁹ Bei jeder Temperaturstufe werden verschiedene Temperaturgradienten in

der Probe erzeugt und die abfallende Thermospannung wird 10mal pro Temperaturgradient gemessen.

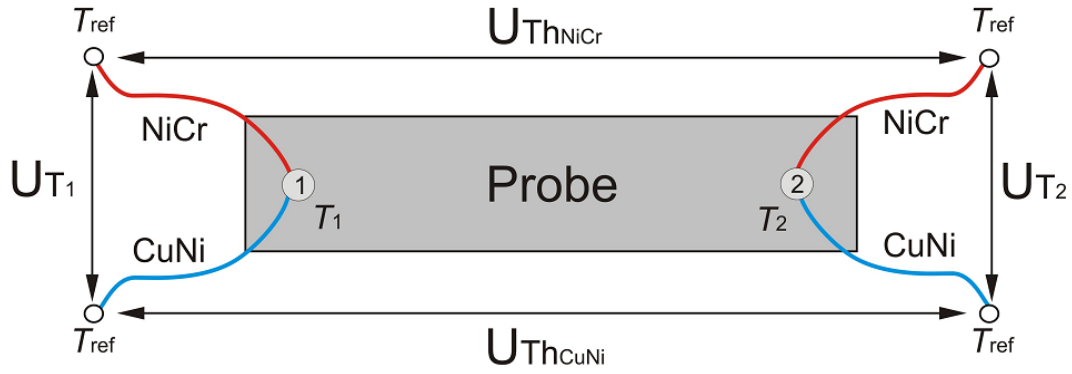


Abb. 10.3: Schematische Darstellung der Probenkontaktierung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten.¹³⁹

11. Literaturverzeichnis

1. Sommerlatte, J., Nielsch, K. & Böttner, H. Thermoelektrische Multitalente. *Phys. J.* **6**, 35–41 (2007).
2. Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F. & Chen, G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy Environ. Sci.* **2**, 466–479 (2009).
3. DiSalvo, F. J. Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science* **285**, 703–706 (1999).
4. Seebeck, T. J. Über die magnetische Polarisierung der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. *Abhandlungen der Dtsch. Akad. der Wissenschaften zu Berlin* 265
5. Peltier, J. C. Nouvelles experiences sur la caloricite des courans electrique. *Ann. Chim.* **LV1**, 371–387 (1834).
6. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O’Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* **413**, 597–602 (2001).
7. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105–114 (2008).
8. Smith, G. E. & Wolfe, R. Thermoelectric Properties of Bismuth-Antimony Alloys. *J. Appl. Phys.* **33**, 841–846 (1962).
9. Martin-Lopez, R. *et al.* Thermoelectric properties of mechanically alloyed Bi-Sb alloys. *Appl. Phys. A* **68**, 597–602 (1999).
10. Thomson, W. On a Mechanical Theory of Thermoelectric Currents. in *Proc. R. Soc. Edinburgh* 91–98 (1851).
11. Bell, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* **321**, 1457–61 (2008).
12. Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann. Phys.* **306**, 566–613 (1900).
13. Sommerfeld, A. & Bethe, H. in *Handb. der Phys.* 333–622 (Springer, 1933).
14. Cutler, M. & Mott, N. F. Observation of Anderson Localization in an Electron Gas. *Phys. Rev.* **181**, 1336–1340 (1969).
15. Wiedemann, G. & Franz, R. Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Ann. d. Phys.* **165**, 497–531 (1853).
16. Ioffe, A. F. *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*. (Infosearch Limited, 1957).
17. Slack, G. A. in *CRC Handb. Thermoelectr.* (Rowe, M.) 407–440 (CRC Press, 1995).
18. Kleinke, H. New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides. *Chem. Mater.* **22**, 604–611 (2010).

19. Godart, C., Goncalves, A. P., Lopes, E. B. & Villeroy, B. in *Prop. Appl. Thermoelectr. Mater.* (Zlatic, V. & Hewson, A. C.) 19–49 (Springer, 2009).
20. in *Thermoelectr. - Basic Princ. an New Mater. Dev.* (Nolas, G. S., Sharp, J. & Goldsmid, H. J.) 177–207 (Springer, 2010).
21. Brown, S. R., Kauzlarich, S. M., Gascoin, F. & Snyder, G. J. $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chem. Mater.* **18**, 1873–1877 (2006).
22. Mastronardi, K. *et al.* Antimonides with the half-Heusler structure: New thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1415–1417 (1999).
23. Uher, C., Yang, J., Hu, S., Morelli, D. T. & Meisner, P. Transport properties of pure and doped MnSn ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$). *Phys. Rev. B* **59**, 8615–8621 (1999).
24. Dresselhaus, M. S. *et al.* New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **19**, 1043–1053 (2007).
25. Hicks, L. D. & Dresselhaus, M. S. Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. *Phys. Rev. B* **47**, 12727–12731 (1993).
26. Heremans, J. P. *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science* **321**, 554–557 (2008).
27. Cademattiri, L. & Ozin, G. A. *Concepts of Nanochemistry*. (Wiley VCH, 2009).
28. Reinke, P. *Inorganic Nanostructures: Properties and Characterization*. (Wiley VCH, 2012).
29. Braun, T. & Diospatonyi, I. in *Nanostructures Nov. Archit.* (Diudea, M. V) 1–7 (Nova Science Publishers, 2005).
30. SreeHarsha, K. S. *Principles of physical vapor deposition of thin films*. (Elsevier, 2006).
31. Choy, K. Chemical vapour deposition of coatings. *Prog. Mater. Sci.* **48**, 57–170 (2003).
32. Vahlas, C., Caussat, B., Serp, P. & Angelopoulos, G. N. Principles and applications of CVD powder technology. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **53**, 1–72 (2006).
33. Wagner, R. S. & Ellis, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89–90 (1964).
34. Kolasinski, K. Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **10**, 182–191 (2006).
35. Sarkar, J., Khan, G. G. & Basumallick, A. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. *Bull. Mater. Sci.* **30**, 271–290 (2007).
36. Erk, C., Wehrspohn, R. B., Steinhart, M. & Schlecht, S. Template-controlled thermolysis of single-source-precursors. *Phys. Status Solidi* **247**, 2393–2400 (2010).

37. Stein, a, Keller, S. W. & Mallouk, T. E. Turning down the heat: design and mechanism in solid-state synthesis. *Science* **259**, 1558–1564 (1993).
38. Schubert, U. & Hüsing, N. in *Synth. Inorg. Mater.* 181–191 (Wiley VCH, 2004).
39. Schubert, U. & Hüsing, N. in *Synth. Inorg. Mater.* 192–221 (Wiley VCH, 2004).
40. Niederberger, M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **40**, 793–800 (2007).
41. Sakka, S. Sol-gel technology as representative processing for nanomaterials: case studies on the starting solution. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **46**, 241–249 (2008).
42. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. & O'Connor, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* **104**, 3893–3946 (2004).
43. Tao, A. R., Habas, S. & Yang, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small* **4**, 310–325 (2008).
44. Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545–610 (2000).
45. Radjenović, B. & Radmilović-Radjenović, M. Top down nano technologies in surface modification of materials. *Cent. Eur. J. Phys.* **9**, 265–275 (2010).
46. Vieu, C. *et al.* Electron beam lithography : resolution limits and applications. *Appl. Surf. Sci.* **164**, 111–117 (2000).
47. Zhao, X.-M., Xia, Y. & Whitesides, G. M. Soft lithographic methods for nano-fabrication. *J. Mater. Chem.* **7**, 1069–1074 (1997).
48. Solak, H. H. Nanolithography with coherent extreme ultraviolet light. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39**, R171–R188 (2006).
49. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
50. Hicks, L. D. & Dresselhaus, M. S. Thermoelectric Figure of Merit of a One-Dimensional Conductor. *Phys. Rev. B* **47**, 631–634 (1993).
51. Hochbaum, A. I. *et al.* Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature* **451**, 163–7 (2008).
52. Dresselhaus, M. S. & Heremans, J. P. in *Thermoelectr. Handb. Macro to Nano* (Rowe, D. M.) 1–24 (CRC Press, 2006).
53. Lan, Y., Minnich, A. J., Chen, G. & Ren, Z. Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 357–376 (2010).
54. Wan, C. *et al.* Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 044306 (2010).

55. Pichanusakorn, P. & Bandaru, P. Nanostructured thermoelectrics. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **67**, 19–63 (2010).
56. Alam, H. & Ramakrishna, S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy* **2**, 190–212 (2013).
57. Ma, Y., Heijl, R. & Palmqvist, A. E. C. Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **48**, 2767–2778 (2013).
58. Goldsmid, H. J. & Penn, A. W. Boundary Scattering of Phonons in Solid Solutions. *Phys. Lett. A* **27**, 523–524 (1968).
59. Rowe, D. M., Shulka, V. S. & Savvides, N. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys. *Nature* **290**, 765–766 (1981).
60. Toprak, M. S. *et al.* The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb₃. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 1189–1196 (2004).
61. Poudel, B. *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science* **320**, 634–638 (2008).
62. Zhao, L.-D., Zhang, B.-P., Liu, W.-S. & Li, J.-F. Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of Bi₂Te₃ compound. *J. Appl. Phys.* **105**, 023704 (2009).
63. Kim, W. *et al.* Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 045901 (2006).
64. Zide, J. M. O. *et al.* High efficiency semimetal/semiconductor nanocomposite thermoelectric materials. *J. Appl. Phys.* **108**, 123702 (2010).
65. Zide, J. *et al.* Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.53}Ga_{0.28}Al_{0.19}As superlattices. *Phys. Rev. B* **74**, 205335 (2006).
66. Heremans, J. P., Thrush, C. M. & Morelli, D. T. Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates. *J. Appl. Phys.* **98**, 063703 (2005).
67. Makongo, J. P. a *et al.* Simultaneous large enhancements in thermopower and electrical conductivity of bulk nanostructured half-Heusler alloys. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18843–18852 (2011).
68. Riedel, E. *Anorganische Chemie*. (Walter de Gruyter, 2004).
69. Binder, H. H. *Lexikon der chemischen Elemente*. (S. Hirzel Verlag, 1999).
70. Will, C. H. Einfluss von Confinement-Effekten auf die Magnetotransporteigenschaften von aus Bi_{1-x}Sb_x-Nanopartikeln gesinterten Volumenproben. (Justus-Liebig-Universität, 2013).
71. Goldsmid, H. J. Bismuth–antimony alloys. *Phys. Status Solidi* **1**, 7–28 (1970).
72. Okamoto, H. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 787 (ASM International, 1991).

73. Oelgart, G. & Herrmann, R. Cyclotron Masses in Semiconducting $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Alloys. *Phys. Stat. Sol. B* **75**, 189–196 (1976).
74. Chao, P. W., Chu, H. T. & Kao, Y. H. Nonlinear band-parameter variations in dilute bismuth-antimony alloys. *Phys. Rev. B* **9**, 4030–4034 (1974).
75. Jain, A. L. Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys. *Phys. Rev.* **114**, 1518–1528 (1959).
76. Kraak, W., Oelgart, G., Schneider, G. & Herrmann, R. The Semiconductor-Semimetal Transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Alloys with $x > 0.22$. *Phys. Rev. B* **88**, 105–110 (1978).
77. Oelgart, G., Schneider, G., Kraak, W. & Herrmann, R. The Semiconductor-Semimetal Transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Alloys. *Phys. Stat. Sol. B* **74**, K75–K78 (1976).
78. Bowen, E. G. & Morris Jones, W. An X-ray investigation of the Bismuth-Antimony Alloys. *Philos. Mag.* **7**, 1029–1032 (1932).
79. Ehret, W. F. & Abramson, M. B. The Nature of the Solid Phase in the System Antimony-Bismuth. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 385–388 (1934).
80. Brown, D. M. & Heumann, F. K. Growth of Bismuth-Antimony Single-Crystal Alloys. *J. Appl. Phys.* **35**, 1947–1951 (1964).
81. Lenoir, B. *et al.* Growth of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys by the traveling heater method. *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 99–105 (1995).
82. Martin-Lopez, R., Zandona, M. & Scherrer, H. Mechanical alloying of $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$. *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 16–18 (1996).
83. Martin-Lopez, R. *et al.* Bi-Sb Semiconductor Alloy Synthesized by Mechanical Alloying. *Scr. Mater.* **37**, 219–226 (1997).
84. Martin-Lopez, R., Lenoir, B., Devaux, X., Dauscher, A. & Scherrer, H. Mechanical alloying of BiSb semiconducting alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **248**, 147–152 (1998).
85. Martin-Lopez, R. *et al.* Mechanical properties of extruded $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ alloy prepared by mechanical alloying. *Philos. Mag. Lett.* **78**, 283–287 (1998).
86. Datta, A. & Nolas, G. S. Composition controlled synthesis of Bi rich $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy nanocrystals by a low temperature polyol process. *Cryst. Eng. Comm.* **13**, 2753–2757 (2011).
87. Sumithra, S. *et al.* Solvothermal synthesis and analysis of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 246–251 (2011).
88. Shi, J.-J., Wang, Y.-J., Ma, Y., Shen, Q.-M. & Zhu, J.-J. Sonoelectrochemical synthesis and assembly of bismuth-antimony alloy: from nanocrystals to nanoflakes. *Ultrason. Sonochem.* **19**, 1039–1043 (2012).
89. Landschreiber, B. *et al.* Comparison of the structural and thermoelectric properties of ball-milled and co-reduced $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanoalloys. *AIP Conf. Proc.* **1449**, 303–306 (2012).

90. Landschreiber, B. *et al.* Structural and Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanoalloys Prepared by Mechanical Alloying. *J. Electron. Mater.* **42**, 2356–2361 (2013).
91. Li, L., Li, G., Zhang, Y., Yang, Y. & Zhang, L. Pulsed Electrodeposition of Large-Area , Ordered $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanowire Arrays from Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19380–19383 (2004).
92. Dou, X., Zhu, Y., Huang, X., Li, L. & Li, G. Effective deposition potential induced size-dependent orientation growth of Bi-Sb alloy nanowire arrays. *J. Phys. Chem. B* **110**, 21572–21575 (2006).
93. Martín-González, M. *et al.* Electrodeposition of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Films and 200-nm Wire Arrays from a Nonaqueous Solvent. *Chem. Mater.* **15**, 1676–1681 (2003).
94. Prieto, A. L. *et al.* The electrodeposition of high-density, ordered arrays of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2388–2389 (2003).
95. Müller, S. *et al.* Electrochemical Synthesis of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanowires with Simultaneous Control on size, Composition, and Surface Roughness. *Cryst. Growth Des.* **12**, 615–621 (2012).
96. Issi, J.-P. in *Thermoelectr. Handb. Macro to Nano* (Rowe, D. M.) 30–1–30–14 (CRC Press Boca Raton, FL, 2006).
97. Yim, W. & Amith, A. Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling. *Solid. State. Electron.* **15**, 1141–1165 (1972).
98. Cucka, P. & Barrett, C. S. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. *Acta Crystallogr.* **15**, 865–872 (1962).
99. Gehlhoff, G. & Neumeier, F. Über die thermischen und elektrischen Eigenschaften der Wismut-Antimonlegierungen zwischen -190 und +100 °C. *Verhandl. Deut. Phys. Ges.* **15**, 876–896 (1913).
100. Goldsmid, H. J. & Douglas, R. W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *Brit. J. Appl. Phys.* **5**, 386–390 (1954).
101. Wolfe, R. & Smith, G. E. Effects of a magnetic field on the thermoelectric properties of a Bismuth-Antimony alloy. *Appl. Phys. Lett.* **1**, 5–7 (1962).
102. Cuff, K. F. *et al.* The thermomagnetic Figure of Merit and Ettingshausen cooling in Bi-Sb alloys. *Appl. Phys. Lett.* **2**, 145–146 (1963).
103. Grabov, V. M. & Uryupin, O. N. in *Thermoelectr. Handb. Macro to Nano* (Rowe, D. M.) 1–21 (CRC Press, 2006).
104. Wagner, N. & Brümmer, O. Bandstruktur und thermoelektrische Eigenschaften von Wismut-Antimon-Legierungen. *Krist. und Tech.* **8**, 729–742 (1973).
105. Lin, Y.-M., Rabin, O., Cronin, S. B., Ying, J. Y. & Dresselhaus, M. S. Semimetal–semiconductor transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy nanowires and their thermoelectric properties. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2403–2405 (2002).

106. Rabina, O., Lin, Y.-M. & Dresselhaus, M. S. Anomalous high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 81–83 (2001).
107. Mallik, R. & Das, V. Size- and temperature-dependent thermoelectric and electrical properties of BiSb alloy thin films. *Vacuum* **77**, 275–285 (2005).
108. Schlecht, S., Budde, M. & Kienle, L. Nanocrystalline tin as a preparative tool: synthesis of unprotected nanoparticles of SnTe and SnSe and a new route to $(\text{PhSe})_4\text{Sn}$. *Inorg. Chem.* **41**, 6001–6005 (2002).
109. Dismukes, J. P., Paff, R. J., Smith, R. T. & Ulmer, R. Lattice parameter and density in bismuth-antimony alloys. *J. Chem. Eng. Data* **13**, 317–320 (1968).
110. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* **2**, 98–100 (1918).
111. Devaux, X., Brochin, F., Martin-Lopez, R. & Scherrer, H. Study of the microstructure influence on the transport properties of $\text{Bi}_{86.5}\text{Sb}_{13.5}$ polycrystalline alloy. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 119–125 (2002).
112. Cho, S., DiVenere, A., Wong, G., Ketterson, J. & Meyer, J. Transport properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy thin films grown on CdTe(111)B. *Phys. Rev. B* **59**, 10691–10696 (1999).
113. in *CRC Handb. Chem. Phys.* (Lide, D. R.) 6–218 (CRC Press, 2009).
114. Burmeister, C. F. & Kwade, A. Process engineering with planetary ball mills. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7660–7667 (2013).
115. Rydberg, J. R. No Title. *Z. phys. Ch.* **33**, 354–358 (1900).
116. Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Phys.* **5**, 17–26 (1921).
117. Günes, E. Synthese von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanopartikeln (Thermoelektrika) durch Kugelmöhlen. (Justus-Liebig-Universität, 2010).
118. Rogacheva, E., Lyubchenko, S. & Dresselhaus, M. Semimetal–semiconductor transition in thin Bi films. *Thin Solid Films* **516**, 3411–3415 (2008).
119. Hoffmann, C. A. *et al.* Semimetal-to-Semiconductor transition in bismuth thin films. *Phys. Rev. B* **48**, 11431–11434 (1993).
120. Will, C. H. *et al.* Effect of nanostructuring on the band structure and the galvanomagnetic properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys. *J. Appl. Phys.* **114**, 193707 (2013).
121. Lenoir, B., Scherrer, H., Michenaud, J. P. & Scherrer, S. Transport Properties of Bi-rich Bi-Sb Alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 89–99 (1996).
122. Chu, H. T. & Kao, Y.-H. Shubnikov-de Haas Effect in Dilute Bismuth-Antimony Alloys. I. Quantum Oscillations in Low Magnetic Field. *Phys. Rev. B* **1**, 2369–2376 (1970).

123. Lenoir, B., Dauscher, A., Cassart, M., Ravich, Y. I. & Scherrer, H. Effect of Antimony Content on the Thermoelectric Figure of Merit of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 129–134 (1998).
124. Dutta, S., Shubha, V., Ramesh, T. & Dsa, F. Thermal and electronic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys. *J. Alloys Compd.* **467**, 305–309 (2009).
125. Cadavid, D. & Rodriguez, J. E. Thermoelectric properties of Bi-Sb samples grown by mechanical alloy. *Phys. Status Solidi* **2**, 3677–3680 (2005).
126. Datta, A., Popescu, A., Woods, L. & Nolas, G. S. in *Thermoelectr. its Energy Harvest. - Mater. Prep. Charact. Thermoelectr.* (Rowe, D. M.) (CRC Press, 2012).
127. Dughaish, Z. H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation. *Phys. B Condens. Matter* **322**, 205–223 (2002).
128. Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Mater. Sci. Eng. A* **287**, 183–188 (2000).
129. Hulbert, D. M. *et al.* The absence of plasma in “spark plasma sintering.” *J. Appl. Phys.* **104**, 033305 (2008).
130. Makongo, J. P. a., Zhou, X., Misra, D. K., Uher, C. & Poudeu, P. F. P. Correlation between processing conditions, microstructure and charge transport in half-Heusler alloys. *J. Solid State Chem.* **201**, 280–287 (2013).
131. Falkenbach, O., Hartung, D., Klar, P. J., Koch, G. & Schlecht, S. Thermoelectric Properties of Nanostructured Bismuth-Doped Lead Telluride $\text{Bi}_x(\text{PbTe})_{1-x}$ Prepared by Co-Ball-Milling. *J. Electron. Mater.* (2013). doi:10.1007/s11664-013-2832-4
132. Morita, K., Umezawa, A., Yamato, S. & Makishima, A. Surface Roughness of Yttria-Containing Aluminosilicate Glass-Ceramics as Indicative of Their Machinability. *J. Am. Ceramical Soc.* **76**, 1861–1864 (1993).
133. Ren, F., Case, E. D., Timm, E. J. & Schock, H. J. Hardness as a function of composition for n-type LAST thermoelectric material. *J. Alloys Compd.* **455**, 340–345 (2008).
134. Henry, A. S. & Chen, G. Spectral Phonon Transport Properties of Silicon Based on Molecular Dynamics Simulations and Lattice Dynamics. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 141–152 (2008).
135. Bigg, P. H. Density of water in SI units over the range 0–40°C. *Br. J. Appl. Phys.* **18**, 521–525 (1967).
136. Bauer, E. *et al.* Thermal conductivity of superconducting MgB_2 . *J. Phys. Condens. Mater.* **13**, L487–L493 (2001).
137. Van der Pauw, L. J. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Tech. Rev.* **20**, 220–224
138. NIST ITS-90 Thermocouple Database. at <<http://srdata.nist.gov/its90/main/>>
139. Homm, G. Thermoelektrische Messungen an mikrostrukturierten und metallischen ZnO-Schichten. (Justus-Liebig-Universität, 2008).

12. Anhang

12.1. Abkürzungen und Symbole

A:	Querschnittsfläche [m ²]
α:	thermische Diffusivität [cm ² /s]
Abb.:	Abbildung
C_p:	Spezifische Wärmekapazität [J/gK]
COP:	Leistungsziffer einer thermoelektrischen Kühlung (<i>coefficient of performance</i>)
DSC:	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
DSP:	Direkt-Sinter-Presse
e:	Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
\vec{E}:	elektrische Feldstärke [V/m]
E_F:	Fermi-Energie [eV]
E_g:	Bandlücke [eV]
EDX:	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
h:	Planck'sches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
HL:	Halbleiter
HM:	Halbmetall
HLHM:	Halbmetall-Halbleiter-Übergang
HMHL:	Halbleiter-Halbmetall-Übergang
HRTEM:	Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (<i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
\vec{j}:	Stromdichte [A/m ²]
κ:	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
k_B:	Boltzmann-Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)

<i>l</i>:	Länge [m]
L:	Lorenz-Konstante ($2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$)
λ_M:	mittlere freie Weglänge [m]
LFA:	Laser-Flash Analyzer
<i>m</i>:	Masse [kg]
<i>m</i>[*]:	reduzierte Masse [kg]
μ:	Beweglichkeit [cm^2/Vs]
<i>n</i>:	Ladungsträgerdichte [cm^{-3}]
η:	Carnotscher Wirkungsgrad
ρ:	Dichte [g/cm^3]
ρ_{sp}:	spezifischer Widerstand [Ωm]
<i>R</i>:	Elektrischer Widerstand [Ω]
REM:	Rasterelektronen-Mikroskop
<i>RT</i>:	Raumtemperatur
<i>S</i>:	Seebeck-Koeffizient [$\mu\text{V}/\text{K}$]
σ:	Elektrische Leitfähigkeit [S/m]
SPS:	Spark-Plasma Sintern
<i>T</i>:	absolute Temperatur [K]
τ:	mittlere Stoßzeit [s]
Tab.:	Tabelle
TEM:	Transmissions-Elektronenmikroskop
THF:	Tetrahydrofuran
<i>U</i>:	Spannung [V]
<i>v</i>:	Geschwindigkeit [m/s]
XFA:	Xenon-Flash Analyzer
<i>ZT</i>:	Thermoelektrische Gütezahl

12.2. Ergänzende Abbildungen

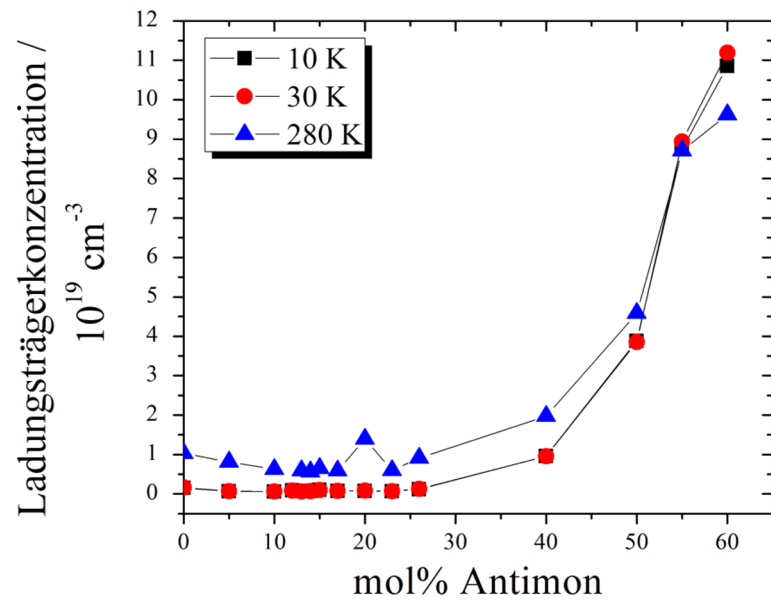


Abb. 12.1.: Verlauf der Ladungsträgerdichten verschiedener kugelmahlener Bi-Sb-Proben in Abhängigkeit von der Zusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen.

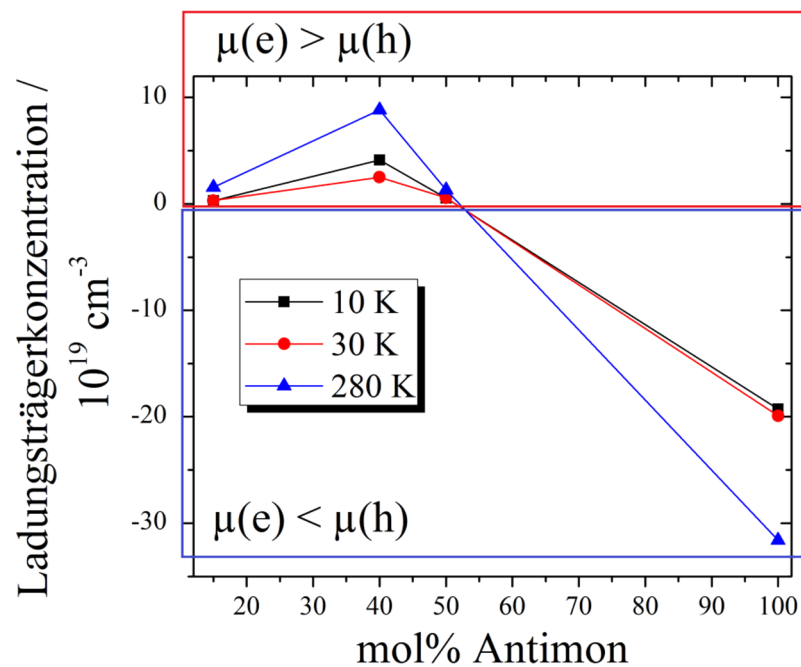


Abb. 12.2.: Verlauf der Ladungsträgerdichten verschiedener (co-)reduzierter Bi-Sb-Proben in Abhängigkeit von der Zusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen. Positive Werte deuten darauf hin, dass die Beweglichkeit der Elektronen höher ist als die der Löcher, für negative Werte verhält es sich umgekehrt.

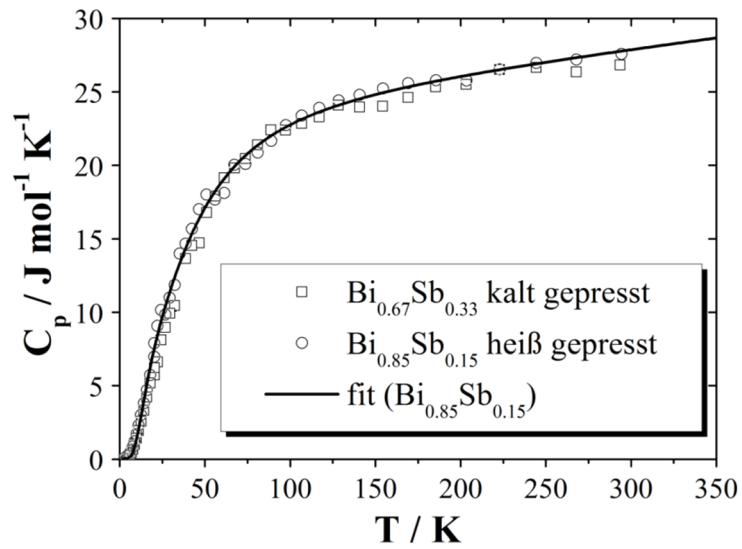


Abb. 12.3.: Verlauf der molaren Wärmekapazität verschiedener kugelmahlener Bi-Sb-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Wärmekapazitäten verschiedener Zusammensetzungen und Pressbedingungen stimmen weitgehend überein, weshalb die Werte des hier gezeigten fits für alle Proben verwendet wurden.

12.3. Publikationen

- *J. Electron. Mater.* **2013**, 42, 2356-2361.

“The Structural and the Thermoelectric Properties of $Bi_{1-x}Sb_x$ Nanoalloys Prepared by Mechanical Alloying”

B. Landschreiber, E. Güneş, A. Sesselmann, P. Tomes, G. Homm, C. Rohner, C. Will, P.J. Klar, E. Müller, S. Bühler-Paschen, S. Schlecht

- *J. Appl. Phys.* **2013**, 114, 193707.

“Effect of nanostructuring on the band structure and the galvanomagnetic properties in $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys”

C.H. Will, M.T. Elm, P.J. Klar, B. Landschreiber, E. Güneş, S. Schlecht

- *J. Electron. Mater.*, eingereicht

“Inclusion of bismuth nanostructures in $Bi_{1-x}Sb_x$ -alloys and the characterization of their thermoelectric properties”

E. Güneş, B. Landschreiber, D. Hartung, M.T. Elm, C. Will, P.J. Klar, S. Schlecht

- *AIP Conf. Proc.* **2012**, 1449, 303-306.

“Comparison of the Structural and Thermoelectric Properties of Ball-milled and Co-reduced $Bi_{1-x}Sb_x$ Nanoalloys”

B. Landschreiber, E. Güneş, G. Homm, C. Will, A. Sesselmann, S. Schlecht, P. J. Klar, E. Müller

- Proceedings of the 8th European Conference on Thermoelectrics (ECT), **2010**, Como, Italien

“Solution Phase Preparation and Structural Characterization of $Bi_{1-x}Sb_x$ Nanoalloys”

B. Landschreiber, C. Erk, S. Schlecht

12.4. Tagungsbeiträge

Vorträge

- **EuroMat 2011**, Montpellier, Frankreich
12. – 15.09.2011

und

9th European Conference on Thermoelectrics (ECT) 2011, Thessaloniki, Griechenland
28. – 30.09.2011

Comparison of the Structural and Thermoelectric Properties of Ball-milled and Co-reduced $Bi_{1-x}Sb_x$ Nanoalloys

B. Landschreiber, E. Güneş, G. Homm, C. Will, A. Sesselmann, S. Schlecht, P. J. Klar, E. Müller

- **Nanotage 2011**, Altenstadt
25. – 28.08.2011

Vergleich der strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften von kugelmahlenen und coreduzierten $Bi_{1-x}Sb_x$ Nanopartikeln

B. Landschreiber, E. Güneş, G. Homm, C. Will, A. Sesselmann, S. Schlecht, P. J. Klar, E. Müller

- **Hirschegg Festkörperseminar 2010**, Hirschegg, Österreich
03. – 06.06.2010

Nanostrukturierung von $Bi_{1-x}Sb_x$ Legierungen für thermoelektrische Anwendungen

B. Landschreiber, C. Erk, G. Homm, S. Schlecht, P. J. Klar

Poster

- **The 31st International and 10th European Conference on Thermoelectrics (ICT/ECT)**, Aalborg, Dänemark
09. – 12.07.2012

The Structural and Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanoalloys Prepared by Mechanical Alloying

B. Landschreiber, E. Güneş, G. Homm, C. Will, P. Tomes, C. Rohner, A. Sesselmann, P. J. Klar, S. Paschen, E. Müller, S. Schlecht

- **European-Material Research Society (E-MRS) IUMRS ICAM 2011 Spring Meeting & Bilateral Energy Conference**, Nizza, Frankreich
9. – 13.05.2011

Materialforschungstag Mittelhessen 2011, Gießen
29.06.2011

Comparison of the Structural and Thermoelectric Properties of Ball-milled and Co-reduced $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanoalloys

B. Landschreiber, E. Güneş, G. Homm, C. Will, A. Sesselmann, S. Schlecht, P. J. Klar, E. Müller

- **The 8th European Conference on Thermoelectrics (ECT)**, Como, Italien
23. – 25.09.2010

Solution Phase Preparation and Structural Characterization of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Nanoalloys
B. Landschreiber, C. Erk, S. Schlecht

- **The 29th International Conference on Thermoelectrics (ICT)**, Shanghai, China
30.05 – 03.06.2010

und

Materialforschungstag Mittelhessen 2010, Marburg
09.07.2010

Nanostructuring of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -alloys for Thermoelectric Applications

B. Landschreiber, C. Erk, S. Schlecht, G. Homm, P. J. Klar

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Sabine Schlecht für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die Unterstützung während der gesamten Promotion und das entgegengebrachte Vertrauen.

Prof. Dr. Bernd Smarsly danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und Prof. Dr. Peter Klar und Prof. Dr. Eckhard Müller für den Beitritt zur Prüfungskommission.

Der Justus-Liebig-Universität und der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Peter Klar für die zahlreichen thermoelektrischen Messungen, die in seiner Arbeitsgruppe am I. Physikalischen Institut der JLU durchgeführt wurden. Seinen Mitarbeitern Dr. Gert Homm, David Hartung, Christian Will und Dr. Matthias Elm gilt mein besonderer Dank für die Durchführung der Messungen sowie zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Für die Herstellung der heißgepressten Proben danke ich der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eckhard Müller am Institut für Werkstoff-Forschung des DLR, Köln. Besonders Dr. Andreas Sesselmann und Dr. Andreas Schmitz sei an dieser Stelle gedankt.

Christian Rohner, Dr. Christoph Erk, Anne Schulze und Günter Koch danke ich für die Anfertigung der vielen TEM-Aufnahmen. Meinem Vertiefungspraktikanten Harald Reinhold danke ich ebenso für die REM-Aufnahmen der Einschlussverbindungen.

Für die Durchführung der Messung der Wärmekapazitäten und der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen danke ich Prof. Dr. Silke Bühler-Paschen und Dr. Petr Tomeš vom Institut für Festkörperphysik der TU Wien.

Meinen Kollegen Isabella Tavernaro, Christian Uhlig, Christian Rohner, Oliver Falkenbach, Anne Schulze, Dr. Christoph Erk, Dr. Biswa Nath Ghosh, Darío González Abradelo, Olga Uhrich, Frederike Gasiorek, Jan Peilstöcker, Christina Schreiner, Dr. Michael

Serafin, Dr. Wolfgang Herrendorf, Günter Koch, Hubert Wörner, Dr. Denis Petri, Petra Grundmann, Michaela Jakubowski und Mona Arnold danke ich für die schöne Zeit in der Arbeitsgruppe und viele hilfreiche Diskussionen.

Meinen ehemaligen Bachelor-Studenten Ekrem Güneş, Marc Loeh und Christoph Wiegand danke ich für die lustige gemeinsame Zeit. Ich wünsche ihnen weiterhin viel Erfolg! Zudem danke ich Christoph, sowie Alexej Matweenko, für die Übernahme der präparativen Arbeiten während meiner Schwangerschaft.

Ekrem danke ich für die vielfältige Hilfe während meiner Abwesenheit, das Korrekturlesen und die Durchführung von Messungen. Ohne ihn hätte ich diese Arbeit niemals so schnell abschließen können.

Meinen guten Freunden und mittlerweile langen Wegbegleitern Melanie Jopp, Ute Metall, Aljona Rickert und Benjamin Herd danke ich für die schöne Zeit während des Studiums und der Promotion. Insbesondere Melli danke ich für ihre Freundschaft und Unterstützung während der letzten Jahre.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie für ihre Hilfe, besonders im vergangenen Jahr, danken. Ohne die vielen Stunden Babysitten hätte ich diese Arbeit nicht fertigstellen können. Meinem Freund Tobias danke ich zudem für die schönen Jahre, die wir schon gemeinsam verbringen und für unseren kleinen Sonnenschein Maja.